

JP8209475

Title:
POLYESTER-BASED COMBINED FILAMENT YARN OF DIFFERENT SHRINKAGE

Abstract:

PURPOSE: To obtain an inexpensive polyester-based combined filament yarn of different shrinkages, good in yarn manufacturing properties and capable of providing a woven or a knitted fabric excellent in fullness, soft touch feeling, drapeability, body and stiff touch feeling and further color tone when woven and knitted. **CONSTITUTION:** This polyester-based combined filament yarn comprises at least two fiber groups having different shrinkage factors in boiling water and having $\geq 10\%$ difference in shrinkage factor in boiling water between a highly shrinkable fiber group and a low shrinkable fiber group and further 15-40% shrinkage factor of the whole yarn in boiling water. The low shrinkable fiber group constituting the combined filament yarn of the different shrinkages comprises a polyester containing polyethylene terephthalate as a main constituent component and the highly shrinkable fiber group comprises a polyester containing a copolyester, prepared by copolymerizing ethylene terephthalate with 0.5-15mol% phthalic acid component and having ≥ 0.5 intrinsic viscosity and ≤ 8 polymer color tone (b value) as a main constituent component.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

48

特開平8-209475

(43)公開日 平成8年(1996)8月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 2 G 1/18				
D 0 1 F 6/62	3 0 2 H			
	3 0 3 K			
6/84	3 0 1 D			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-28726

(22)出願日 平成7年(1995)1月24日

(71)出願人 000228073

日本エステル株式会社

愛知県岡崎市日名北町4番地1

(72)発明者 今村 高之

愛知県岡崎市舩越町字上川成1

(72)発明者 細井 文平

愛知県岡崎市在家町字西五反田24

(72)発明者 市橋 瑛司

愛知県岡崎市戸崎新町6-38

(54)【発明の名称】 ポリエステル系異収縮混繊維系

(57)【要約】

【目的】 製糸性が良好であり、製編織すれば、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシ感に優れ、かつ色調の優れた織編物を得ることができるポリエステル系異収縮混繊維系を安価に提供する。

【構成】 沸水収縮率の異なる少なくとも二種の繊維群からなり、高収縮性繊維群と低収縮性繊維群との沸水収縮率の差が10%以上であり、かつ、糸全体の沸水収縮率が15~40%である異収縮混繊維系である。異収縮混繊維系を構成する低収縮性繊維群はポリエチレンテレフタレートの主たる構成成分とするポリエステルからなり、高収縮性繊維群はポリエチレンテレフタレートにフタル酸成分を0.5~15モル%共重合した、極限粘度が0.5以上で、かつ、ポリマー色調(b値)が8以下であるコポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルからなる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 沸水収縮率の異なる少なくとも二種の繊維群からなり、高収縮性繊維群と低収縮性繊維群との沸水収縮率の差が10%以上であり、かつ、糸全体の沸水収縮率が15~40%である異収縮混繊維系において、異収縮混繊維系を構成する低収縮性繊維群はポリエチレンテレフタレートの主たる構成成分とするポリエステルからなり、高収縮性繊維群はポリエチレンテレフタレートにフタル酸成分を0.5~15モル%共重合した、極限粘度が0.5以上で、かつ、ポリマー色調（b値）が8以下であるコポリ

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高収縮性繊維群としてポリエチレンテレフタレート（PET）にフタル酸成分（PA成分）を共重合したコポリエステルを主たる構成成分とする繊維群を使用したシルキー繊維編物用に好適なポリエステル系異収縮混繊維系に関するものである。

【0002】

【従来の技術】沸水収縮率の異なる二種以上の繊維群を混織した異収縮混繊維系を製編織すれば、ソフト感とドレープ性に富んだ繊維編物が得られることはよく知られている。このような異収縮混繊維系の製造方法としては、沸水収縮率の異なる延伸糸を混織する方法、同じ物性の未延伸糸を熱処理条件を変えて延伸し混織する方法、異なる物性の未延伸糸を同じ条件で延伸し混織する方法等がある。

【0003】しかしながら、これらの方法で得られる異収縮混繊維系は、繊維編物にする途中の工程である糊付け、精練、乾燥等の工程における熱履歴で沸水収縮率の差が小さくなり、このため、繊維編物にした場合の風合が沸水収縮率の差から期待したものより乏しくなる。また、最近ではよりソフトな風合を有し、また、仕立て映えのする繊維編物が要求されているが、これに対応できるような沸水収縮率差の大きい異収縮混繊維系が要望されている。

【0004】これらの要望に応えるために、低収縮性繊維群としてPETを主たる構成成分とする繊維群を用い、高収縮性繊維群としてPETにイソフタル酸（IPA）等を共重合したコポリエステルを主たる構成成分とする繊維群や、2,2-ビス〔4-（β-ヒドロキシエトキシ）フェニル〕プロパン（BA-EO）を特定量共重合したコポリエステルを主たる構成成分とする繊維群、あるいはBA-EOとIPAを特定量共重合したコポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルからなる繊維群を用いた混織糸等が数多く提案されている（特公昭60-35450号公報、特公昭61-13009号公報、特開平2-19528号公報、特開平2-19539号公報等）。

【0005】しかしながら、IPA等を共重合したコポリエステルを用いた場合、十分な風合を有する繊維編物を

2

得ることができず、また、BA-EOを共重合したコポリエステルを用いた場合でも、ある程度風合を満足させることはできるものの、高価な原料を用いざるを得ず、経済的に好ましくないという問題がある。

【0006】一方、高収縮性繊維群としてフタル酸を共重合したコポリエステルを主たる構成成分とする繊維群を用いる方法も検討されている（特開昭55-57013号公報）。

【0007】しかしながら、これまでフタル酸をPETに共重合しようとする場合、金属触媒を用いて280℃程度の高温で重合する必要があるため、熱分解が著しくてポリマーが着色し、実用に供せるものではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題を解決し、製糸性が良好であり、製編織すれば、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシ感に優れ、かつ色調の優れた繊維編物を得ることができるポリエステル系異収縮混繊維系を安価に提供することを技術的な課題とするものである。

20 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、沸水収縮率の異なる少なくとも二種の繊維群からなり、高収縮性繊維群と低収縮性繊維群との沸水収縮率の差が10%以上であり、かつ、糸全体の沸水収縮率が15~40%である異収縮混繊維系において、異収縮混繊維系を構成する低収縮性繊維群はPETを主たる構成成分とするポリエステルからなり、高収縮性繊維群はPETにPA成分を0.5~15モル%共重合した、極限粘度が0.5以上で、かつ、b値が8以下であるコポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルからなることを特徴とするポリエステル系異収縮混繊維系を要旨とするものである。

【0010】以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明のポリエステル系異収縮混繊維系は、沸水収縮率の異なる少なくとも二種の繊維群で構成されているが、製編織して得られる布帛に、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシ感等の優れた風合を付与するためには、異収縮混繊維系の熱収縮特性が特定の範囲にある必要がある。すなわち、本発明の目的とする風合を布帛に付与するためには、高収縮性繊維群と低収縮性繊維群との沸水収縮率の差が10%以上であることが好ましく、この差が10%未満では、目的とするソフト感等の風合を満足させることができない。

【0012】また、糸全体の沸水収縮率は15~40%であることが好ましい。糸全体の沸水収縮率が15%未満では、繊維編物にしても十分なふくらみ、ハリ、コシ感が得られず、一方、40%を超えて大きくなると、繊維編物の表面で低収縮性繊維群が折れ曲がり、均齊な表面外観が得られ難くなるばかりか、混織糸の熱安定性が悪く、沸水

収縮率をはじめとする糸質が経時変化したり、繊維物の風合が硬くなるなどの問題を生じる場合がある。

【0013】本発明における異収縮混繊維系の高収縮性繊維群は、PETにPA成分を共重合したコポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルで形成する必要があり、コポリエステルにおけるPA成分の共重合割合としては0.5~15モル％、極限粘度 $[\eta]$ は0.5以上、b値は8以下であることが好ましい。

【0014】PA成分の共重合割合が0.5モル％未満では、沸水収縮特性は満足するが、繊維物にするまでの加工工程で収縮能が失われ、風合に乏しい繊維物しか得られない場合がある。一方、PA成分の共重合割合が15モル％を超えると結晶性が乏しくなり、通常の乾燥条件下ではチップが融着したり、紡糸、延伸後の混繊維系の熱収縮特性に経時変化が起きて、満足される風合を有する繊維物が得られない場合がある。

【0015】また、前記コポリエステルの $[\eta]$ が0.5未満になると、紡糸時の操作性が悪くなる場合がある。さらに、b値が8を超えると、繊維物とした場合に黄色が強くなり、実用に供し得なくなる場合があるので、b値は8以下が必要であり、その下限は0程度である。

【0016】次に、低収縮性繊維群は、繊維物性やコストの面からポリエチレンテレフタレートの主たる構成成分とするポリエステルからなることが好ましい。

【0017】本発明の異収縮混繊維系を構成する高、低両収縮性繊維群の単糸断面形状は特に限定されるものではなく、円形、三角形、偏平、六角形等から用途に合わせて適宜選択すればよい。また、単糸繊度としては、高収縮性繊維群は0.5~10デニール、低収縮性繊維群は5デニール以下が好適であり、高収縮性繊維群と低収縮性繊維群との重量比は、1:1~1:5の範囲が繊維物の風合の面から好ましく、それぞれのフィラメント数は、これらの範囲内であれば任意に選定することができる。

【0018】次に、本発明の異収縮混繊維系の製法例について説明する。

【0019】まず、前記の特性を満足するPA成分を共重合したコポリエステルの製法例について説明する。テレフタル酸(TPA)又はそのエステル形成性誘導体とエチレングリコール(EG)とをエステル化反応又はエステル交換反応させて得たモノマー又はオリゴマーを重縮合反応缶に移送し、これにPA成分を所定量添加し、次いで、重縮合触媒(通常の金属化合物及び/又は有機スルホン酸化合物が好ましい)を所定量添加して250~280℃の重合温度で、1.3hPa以下の減圧度で $[\eta]$ が0.5以上のコポリエステルが得られるまで重縮合反応を行う。なお、上記で使用するPA成分としては、コストの点から無水フタル酸が好ましい。

【0020】上記のコポリエステルには、他の成分、例えば、ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジ

カルボン酸、 ϵ -カプロラクトン、p-ヒドロキシ安息香酸、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS等が、本発明の異収縮混繊維系の収縮特性を損なわない範囲で共重合されていてもよく、安定剤その他の添加剤を含有していてもよい。

【0021】本発明の異収縮混繊維系は、通常の同一の口金の異なる吐出孔から上記のコポリエステルとPETとを吐出して巻き取る共紡糸法、延伸混織法、リワインド混織法、加工時混織法等により製造できるが、繊維群を構成する二種類の未延伸糸群を同一又は異なる条件下で熱処理しながら同時延伸、混織して巻き取る方法、又は同種の未延伸糸を異なる条件下で熱処理しながら同時延伸、混織して巻き取る方法が、生産性や作業性の面から好ましい。

【0022】また、製織、製編工程での工程通過性を向上させるために、本発明の異収縮混繊維系の性能を損なわない範囲で、流体交絡処理を施すことが好ましい。具体的方法としては、PETとコポリエステルとを別々に紡糸して巻き取り、未延伸糸を得、これら二種類の未延伸糸を加熱ローラで加熱しながら、所定の倍率に延伸し、続いてPET系とコポリエステル系とを異なる温度の熱板に接触させて延伸、熱処理した後、流体交絡処理装置で交絡を付与し、巻き取ることにより、本発明の異収縮混繊維系を得ることができる。この場合、延伸時に、熱板の温度を高収縮性繊維側を低く、低収縮性繊維側を高くすることにより、沸水収縮率差の大きい異収縮混繊維系とすることができる。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明における特性値の測定法は、次のようにして行った。

【0024】(1) 極限粘度 $[\eta]$

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合液を溶媒とし、温度20℃で測定した。

(2) ポリマー色調(b値)

日本電色社製Σ80型色差計を用いて測定した。b値は黄青系の色相(+側は黄色味、-側は青味)で、極端に小さくならない限り小さい方がよい。

(3) 沸水収縮率(100W)

異収縮混繊維系に100mg/dの荷重をかけて試料長(L₀)を測定した後、試料を無荷重の状態30分間沸水処理し、再び100mg/dの荷重をかけて試料長(L₁)を測定し、次式で算出する。

$$100W(\%) = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100$$

(4) 沸水収縮率差(DW)

異収縮混繊維系を高収縮性繊維群と低収縮性繊維群とに分けた後、それぞれを前記の沸水収縮率の測定法に従って、それぞれの沸水収縮率W₁、W₂を求め、次式で算出

する。

$$DW(\%) = W_1 - W_2$$

(5) 風合

ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシについて、官能評価により8段階で判定した。これらが最もよい場合を8級とし、最も悪い場合を1級として評価した。(全てが5級以上のものを合格とした。)

(6) パーンの経時変化

異収縮混織糸を巻き取ったバーンを40℃の恒温室で2カ月間保管し、バーン表面にループ、スナール、単糸の切断の発生がないものを◎、1～5個発生したものを○、6～10個発生したものを△、11個以上発生したものを×と評価した。

【0025】実施例1

ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重合体(BHET)の存在するエステル化反応缶にTPAとEGのスラリーを連続的に供給し、温度255℃、圧力0.05kg/cm²G、滞留時間7時間で反応させ、反応率95%のBHETを連続的に得た。このBHETを280℃の重縮合反応缶に移送し、これに重縮合触媒として酸成分1モルに対し三酸化アンチモンを2×10⁻⁴モル添加し、反応器内の圧力を徐々に減じて60分後に1.3hPa以下にした。この条件下で攪拌しながら重縮合反応を3時間行なった後、常法によりチップ化することにより、 $[\eta]$ 0.76のPETチップを得た。得られたPETのチップをタンブラー型乾燥機に仕込み、減圧下80℃で2時間予備乾燥した後、130℃に昇温し、8時間乾燥した。

【0026】次に、上記と同様な方法で得られたBHETを260℃の重縮合反応缶に移送し、これに無水フタル酸を無水フタル酸とTPAのモル比が7/93となるように添加し、重縮合触媒として酸成分1モルに対し三酸化アンチモンを2×10⁻⁴モル、5-スルホサリチル酸を1×10⁻⁴モル添加し、反応器内の温度を30分で265℃に昇温し、反応器内の圧力を徐々に減じて60分後に1.3hPa以下にした。この条件下で攪拌しながら重縮合反応を3時間行なった後、常法によりチップ化することにより、 $[\eta]$ 0.65、b値5のコポリエステルチップを得た。得られたコポリエステルのチップをタンブラー型乾燥機に仕込み、減圧下80℃で2時間予備乾燥した後、130℃に昇温し、8時間乾燥した。(この際、チップ同士の融着と乾燥機壁への融着は見られなかった。)

上記で得られたPETとコポリエステルとを別々に紡糸温度290℃、紡糸速度1400m/minで紡糸して巻き取り、円形断面の未延伸糸を得た。これら2種類の未延伸糸を延伸速度700m/minで加熱ローラ温度を80℃、熱板温度をPET未延伸糸用170℃、コポリエステル未延伸糸用110℃とした条件で3.1倍に延伸、熱処理した後、合糸して流体交絡処理装置で交絡度70個/mの交絡を付与し、巻き取った。得られた混織糸は、80d/48f(高収縮性繊維群:30d/12f、低収縮性繊維群:50d/36f) 50

で、伸度25%、沸水収縮率30%、沸水収縮率差23%であった。

【0027】この糸を40℃の高温場所に2カ月間保管したが、バーン表面にループなどの発生はなかった。さらに、この糸を300T/mで加撚し、糊付け(30℃)、乾燥(85℃)、整経した後、製織し、次いで97℃の熱水でリラックス精練、170℃で仕上げ熱固定し、ツイル織物を得た。高収縮性繊維群の特性と異収縮混織糸の収縮特性を表1に、織物等の評価結果を表2に示す。得られたツイル織物は、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシ感が全て良好で、優れた風合を有していた。また、黄色に着色することなく色調も良好であった。

【0028】実施例2～8

無水フタル酸の共重合割合、 $[\eta]$ 、b値及び延伸時の熱板温度を変えて異収縮混織糸の沸水収縮率、沸水収縮率差を変える以外は、実施例1と同様に実施した。高収縮性繊維群の特性と異収縮混織糸の収縮特性を表1に、織物等の評価結果を表2に示す。得られた異収縮混織糸を捲いたバーン表面にループなどが発生することはなかった。また、得られたツイル織物は、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシ感が全て良好で、優れた風合のある織物であった。

【0029】比較例1

高収縮性繊維群を構成するポリマーとして無水フタル酸を共重合したコポリエステルに代えて前記のPETを用いる以外は、実施例1と同様に実施した。

【0030】高収縮性繊維群の特性と異収縮混織糸の収縮特性を表1に、織物等の評価結果を表2に示す。得られた異収縮混織糸は、本発明の沸水収縮特性を満足していたが、織物にするまでの加工工程で収縮性能が失われ、風合が乏しい織物しか得られなかった。

【0031】参考例1

実施例1において、無水フタル酸の代わりにBA-EOを共重合する以外は、実施例1と同様に実施した。高収縮性繊維群の特性と異収縮混織糸の収縮特性を表1に、織物等の評価結果を表2に示す。得られたツイル織物は、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシ感が良好であったが、得られた異収縮混織糸を捲いたバーン表面にループなどが少し発生した。

【0032】

【表1】

(5)

特開平8-209475

7

8

		無水 7-酸化 共重合割合 (モル%)	[η]	b 値	収縮特性 (%)	
					100W	DW
実 施 例	1	7	0.65	5	30	23
	2	1	0.69	4	22	17
	3	14	0.64	6	36	24
	4	7	0.52	4	31	24
	5	7	0.85	5	31	24
	6	7	0.63	7	36	34
	7	7	0.64	5	15	10
	8	7	0.64	5	39	22
比較例 1		0	0.76	2	31	24
参考例 1		7 (BA-EO)	0.53	7	30	25

* [0033]
【表2】

10

*

		チップ の融着	ホーンの 経時 変化	織物風合 (級)					合否 判定
				ふくらみ	ソフト感	ドレープ性	ハリ	コシ	
実 施 例	1	無	◎	8	8	8	7	7	合
	2	無	◎	8	8	7	7	7	合
	3	無	◎	8	7	7	7	6	合
	4	無	◎	7	7	7	6	6	合
	5	無	◎	8	7	7	7	6	合
	6	無	◎	6	6	7	6	7	合
	7	無	◎	6	7	7	7	6	合
	8	無	◎	7	7	7	7	6	合
比較例 1		無	◎	2	3	3	6	5	否
参考例 1		有	△	7	7	8	7	7	否

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、製糸性が良好であり、製編織すれば、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハ

リ、コシ感に優れ、かつ色調の良好な織編物となるポリエステル系異収縮混織糸を安価に提供することが可能となる。

IDS REFERENCES



FOR

JP10158947

Title:
EXTRA FINE BLENDED YARN HAVING LATENT BULKINESS

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide extra fine blended yarns having latent bulkiness for fabrics having soft and extra fine feelings as being different in shapes of filament cross sections among monofilaments by splitting, no slipping off of naps caused by abrasion and no color change by blending lower contracting polyester conjugate filaments in a sheath part with higher contracting filaments in a core part. **SOLUTION:** The extra fine blended yarns having latent bulkiness consist of lower shrinking filaments and higher shrinking filaments. (1) The lower shrinking filament is a conjugate fiber consisting of a polyester component sparingly soluble in alkali (a first component) and consisting of at least 85 mole % of ethylene terephthalate in the total repeating units and a polymer component easily soluble in alkali (a second component). The conjugate filaments consist of (the first component):(the second component) as (70:30)-(95:5) in weight ratio. The shapes of cross sections of the filaments have an almost multi-ply laminated structures of the first component and the second component. The multi-ply laminated structures are different in the filament cross section among filaments. The monofilament denser of the conjugate filament is 0.1-1.5 and (2) the higher shrinking filament has 40-100% shrinkage grading in boiling water.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

49

特開平10--158947

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
D 0 2 G 3/04		D 0 2 G 3/04
D 0 1 F 8/14		D 0 1 F 8/14 B
D 0 2 G 1/18		D 0 2 G 1/18
D 0 6 M 11/38		D 0 1 F 6/62 3 0 3 K
// D 0 1 F 6/62	3 0 3	3 0 3 E
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平8-311710

(22) 出願日 平成8年(1996)11月22日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 吉川 覚

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会

社松山事業所内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

(54) 【発明の名称】 潜在嵩高性極細混織糸

(57) 【要約】

【課題】 分割することにより繊維断面形状が単繊維間でそれぞれ異なりソフトな極細感を有し、磨耗による毛羽脱落や変色がない鞘部ポリエステル複合低収縮糸と芯部高収縮糸を混織した繊維物用潜在嵩高性極細混織糸を提供すること。

【解決手段】 低収縮糸および高収縮糸からなる混織糸であって、(1) 該低収縮糸は、全繰返し単位中の少なくとも85モル%がエチレンテレフタレートよりなるアルカリ難溶解性ポリエステル成分(第1成分)およびアルカリ易溶解性ポリマー成分(第2成分)よりなる複合繊維の集合体であり、該複合繊維は、第1成分: 第2成分が重量で70: 30~95: 5の範囲よりなり、繊維断面形状が第1成分および第2成分の略多層貼り合せ状構造であり、その略多層貼り合せ状構造が、繊維断面において繊維間で異なっており、該複合繊維の単糸繊度が0.8~3.0デニールであり、かつ第2成分を溶解除去した後の実質的に第1成分からなる単糸繊度が0.1~1.5デニールであり、かつ(2) 該高収縮糸は、沸水収縮率が40~100%の範囲である、ことを特徴とす

る潜在嵩高性極細繊維。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低収縮糸および高収縮糸からなる混織糸であって、(1)該低収縮糸は、全繰返し単位中の少なくとも85モル%がエチレンテレフタレートよりなるアルカリ難溶解性ポリエステル成分(第1成分)およびアルカリ易溶解性ポリマー成分(第2成分)よりなる複合繊維の集合体であり、該複合繊維は、第1成分:第2成分が重量で70:30~95:5の範囲よりなり、繊維断面形状が第1成分および第2成分の略多層貼り合せ状構造であり、その略多層貼り合せ状構造が、繊維断面において繊維間で異なっており、該複合繊維の単糸繊度が0.8~3.0デニールであり、かつ第2成分を溶解除去した後の実質的に第1成分からなる単糸繊度が0.1~1.5デニールであり、かつ(2)該高収縮糸は、沸水収縮率が40~100%の範囲である、ことを特徴とする潜在嵩高性極細繊維。

【請求項2】 該高収縮糸は、中空率が10~40%である中空糸であり、かつその単糸繊度が1.0~3.0デニールである請求項1記載の潜在嵩高性極細混織糸。

【請求項3】 該低収縮糸は、自己伸長糸である請求項1記載の潜在嵩高性極細混織糸。

【請求項4】 該第2成分のポリマーは、そのアルカリ溶解速度定数が第1成分のポリエステルに対して10倍以上である請求項1記載の潜在嵩高性極細混織糸。

【請求項5】 該高収縮糸は、アルカリ難溶解性成分よりなる請求項1記載の潜在嵩高性極細混織糸。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磨耗による変色がない潜在嵩高性極細ポリエステル混織糸に関する。さらに詳しくは、収縮処理後、鞘糸としての繊維表面のランダム極細繊維のソフトタッチおよび反発性を有しかつ鞘糸が磨耗することで生じる芯糸の露出による変色がない潜在嵩高性極細ポリエステル布帛とするための潜在嵩高性極細混織糸に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエステル繊維の改善、特に衣料用途における風合い改善に関しては多くの提案がある。シルクライクに代表されるように異形断面技術、異収縮混織技術、異繊度混織技術等の提案によって一部天然繊維を凌駕する特性も出てきている。最近になってさらに繊維に対する高度な要求が目立ってきた。これらの要求に対応すべくポリエステル繊維の軽量化およびドライ風合い付与を目的とする提案が特開平3-124807号公報でなされている。この提案は中空部を有し、かつシャープな頂点を有する断面が多角形状を有している繊維である。このような形状を有しているために、ポリエステル繊維の軽量化とハリやコシの向上、さらにはドライな風合いを向上することが可能となった。しかしながら、その繊維は表面のソフト感が不十分であること、溶出除

去するポリマー量が多いこと等の欠点を有していた。

【0003】一方、2種の異なるポリエステルフィラメント糸条を用いて流体処理嵩高糸を製造するにあたって、鞘部を構成するフィラメント糸条(鞘糸)に繊維形成性ポリマーが、該繊維形成性ポリマーより溶解性の高いポリマーによって7個以上のセグメントに分断されており、セグメント中の1個はフィラメント断面のほぼ中心部を占める芯セグメントであり、他のセグメントは芯セグメントを取り囲んで位置する繊度0.5d以下の6個以上の花弁状セグメントである複合繊維を用い、芯部を構成するフィラメント糸条(芯糸)に該鞘糸の沸水収縮率より10%以上大なる高沸水収縮率糸を用い、さらに芯糸に対する鞘糸のフィード率を10~20%オーバーフィードするように供給しながら、流体乱流域で処理して得た複合糸条を用いて、編織を行った後、アルカリ減量処理を行うことによる紡毛調風合いを有する嵩高布帛の製造方法が特開平4-24282号公報に記載されている。

【0004】この布帛は、嵩高性、膨らみ感、ソフトなタッチ等糸条表面に極細繊維が浮き上がることによる性能が得られるものの、摩擦によって極細繊維がフィブリル化したり、また脱落し易い耐久性が不十分であり、その上、発色性が低いという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来技術では達成し得なかった鞘糸極細糸と芯糸高収縮糸を用いた嵩高性極細ポリエステル複合糸の欠点である着用の際の磨耗による鞘糸毛羽脱落による変色および芯糸として中空糸を使用してハリやコシ、軽量の不足を解消し、本発明は嵩高性極細ポリエステル複合糸が従来技術では同時に十分には満足できなかった、表面のソフト性、磨耗による鞘糸脱落による変色がないこと、芯糸として中空糸を使用することによってハリやコシ、および軽量化を同時に十分に満足することを目的としたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、前記本発明の目的は、低収縮糸および高収縮糸からなる混織糸であって、(1)該低収縮糸は、全繰返し単位中の少なくとも85モル%がエチレンテレフタレートよりなるアルカリ難溶解性ポリエステル成分(第1成分)およびアルカリ易溶解性ポリマー成分(第2成分)よりなる複合繊維の集合体であり、該複合繊維は、第1成分:第2成分が重量で70:30~95:5の範囲よりなり、繊維断面形状が第1成分および第2成分の略多層貼り合せ状構造であり、その略多層貼り合せ状構造が、繊維断面において繊維間で異なっており、該複合繊維の単糸繊度が0.8~3.0デニールであり、かつ第2成分を溶解除去した後の実質的に第1成分からなる単糸繊度が0.1~1.5デニールであり、かつ(2)該高収縮糸は、沸水収縮率が40~100%の範囲である、ことを特徴とす

る潜在嵩高性極細繊維によって達成される。以下、本発明の潜在嵩高性極細混織糸について、さらに詳しく説明する。

【0007】本発明の混織糸は、熱収縮加工処理後にあって、収縮して芯糸となる繊維と、収縮しないで鞘糸となる複合繊維より構成され、さらにその複合繊維は、アルカリ溶解処理によって割繊され、繊度が小さくなる特性を有している。

【0008】図1に本発明の複合繊維の繊維断面形状の一例が模式的に示されている。図1において1はアルカリ難溶解性ポリエステル成分（第1成分）であり、2はアルカリ易溶解性ポリマー（第2成分）であって、第1成分：第2成分の割合は重量で70：30～95：5の範囲である。図2には、図1における複合繊維が、アルカリ溶解処理し、第2成分が溶解除去されて実質的に第1成分よりなる繊維に割繊された様子を示す繊維断面の模式図である。

【0009】複合繊維の断面形状は、図1に示すように第1成分および第2成分とが大略多層貼り合せ状構造であって、しかもその貼り合せ状構造が、繊維断面において繊維間で異なっていることが特徴である。この繊維間における断面構造の相異（不均一性）により、ソフト感のある優れた風合いが達成される。

【0010】また、複合繊維における断面形状は、図1のように円形であることが好ましいが、第2成分を溶出した後の風合いを付与する目的から多角形であっても良い。複合繊維の繊度は磨耗毛羽脱落性向上およびソフト風合いの意味から好ましい繊度範囲が存在し、それは単糸0.8～3Deである。この範囲の単糸De（デニール）とすることにより、減量後にソフト感を有し、手羽が脱落しないようになる。同時に第2成分の好ましい複合比率は第1成分と第2成分の合計に対して5～30重量％である。第2成分の複合比率が重量5％未満では第2成分を溶出した後のソフトなフィブリル感が不足し、逆に30重量％を越えると第2成分を溶出後のソフトなフィブリル感が出るが溶出に時間がかかるために第1成分がダメージを受けるために対磨耗性が低下し鞘糸脱落し易くなり芯糸が露出し変色する。ランダムコンジュゲートする方法（大略多層貼り合せや状構造とし、その構造が繊維間で異なる構造とする方法）としてはそれぞれ溶融後スタティックミキサーを使用し混練するが、その段数を調整することで混練の度合いを大幅に変更可能であり、ソフトな風合い、毛羽脱落性向上を兼ね備える段数としては4～8段が好ましい。4段未満では混練斑が出来過ぎ糸長方向のバラツキ大きくソフト風合いが出ず好ましくない。8段以上では均一に混ざり過ぎるため、太繊度部が不足し鞘糸脱落性向上が不十分である。

【0011】減量後の第1成分の個々の繊度としては1.5De以下が特に好ましい。ソフトな風合いを出すには0.1～0.3Deの部分が非常に効き、対磨耗毛羽

脱落性に優れかつ粗硬感を出さないようにするには0.5～1.5Deが効く。そのため複合繊維は0.1～0.3Deのソフト風合を出す部分と0.5～1.5Deの対磨耗毛羽脱落性に優れかつ粗硬感を出さない部分が混在することが磨耗毛羽脱落性向上およびソフト風合いを同時に満たすことが一層望ましい。

【0012】本発明の混織糸における高収縮糸は、通常の断面形状のものでよいが、中空部を有している中空糸であることが好ましい。ここでいう中空部とは繊維横断面内部に中空部分が存在していればよく、中空部の位置は特に問題はないが、製糸の安定性、繊維の潰れ等から中空部の位置は繊維の中心に位置することが好ましい。その中空率は繊維外周から計算される中空部を含む断面積に対する中空部の面積であり中空率は10～40％の範囲である。中空率が10％未満の場合は、軽量感が不十分である。繊維の軽量感を十分に出すには特に15％以上であり、逆に40％を越えると糸加工、製織等の工程で中空部がつぶれ易くなる。

【0013】高収縮糸の断面形状および中空部を有する場合、その形状は特に限定されないが円形、三角、四角あるいはそれ以外の多角形でもよいが、中空部の形状はその安定性から円形が好ましい。さらに風合いおよびハリやコシ良好な単糸繊維（De）としては1.0～3.0Deが特に好ましい。

【0014】前記高収縮糸および低収縮糸からなる混織糸において、低収縮糸としては、例えば紡糸約3000m/分程度で紡糸した複合未延伸糸（POY）を乾熱100～130℃の温度範囲で弛緩熱処理行ない、さらに非接触ヒーターにて220～240℃の温度で熱セットして得たものを使用する。熱処理後得られた低収縮繊維を高収縮糸と引き揃えて1.0～1.5％のオーバーフィードにてインターレースノズルに供給して攪乱交絡する混織糸を製造する。

【0015】本発明の混織糸において、沸水収縮率は低収縮糸が5％以下のポリエステル複合未延伸糸であり、高収縮糸が沸水収縮率40～100％の高収縮芯糸ポリエステル延伸糸であって、両者をインターレースノズルで60～70ケ/m交絡せしめる。

【0016】混織糸を構成するポリマーおよびその組み合わせは特に限定されるものではないが、ポリエステル、ポリアミドが好ましく適用でき、ポリエステル同士の組み合わせ、ポリエステルとポリアミドの組み合わせの何れでも良い。本発明の繊維の主な使用方法は、織物等の布帛に加工した後に複合繊維の第2成分を溶解除去し、図2に示すように第1成分を残す。その布帛は熱処理を施し、複合繊維を糸条の表面に出すことによってソフトと風合いの向上と高収縮糸に中空糸を使用した場合、よる軽量でかつハリやコシに優れた布帛とすることである。高収縮糸を形成するポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル

が好ましく用いられ、高収縮性とする目的で共重合成分を3～15モル％共重合したポリエチレンテレフタレートが最も好ましい。好ましい共重合成分は一般的に用いられる組成が適用できるが、イソフタル酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等が特に好ましく適用できる。

【0017】この高収縮糸は、沸水収縮率が40～100％、好ましくは50～80％の範囲であるのが好適である。この沸水収縮率とは、沸水中に糸を30分間浸透し、浸透前後の糸長を測定することにより算出する。すなわち、収縮前の長さ(L_1)および収縮後の長さ(L_2)とを計測し、 $(L_1 - L_2) \times 100 / L_1$ で算出された値を収縮率とする。

【0018】本発明の混織糸における低収縮糸は、複合繊維の形態であり、その第1成分は、全繰返し単位の少なくとも85モル％、好ましくは少なくとも90モル％がエチレンテレフタレート単位よりなるアルカリ難溶解性のポリエステルよりなるものであり、好ましくは実質的にエチレンテレフタレートからなるポリエステルである。一方、複合繊維を形成する第2成分は、アルカリ易溶解性ポリマーであり、そのアルカリ溶解速度定数が、前記第1成分のポリエステルに対して10倍以上、好ましくは20～70倍であるポリマーであることが望ましい。

【0019】第2成分のアルカリ溶剤に対する溶解性は、第1成分の溶解性に対し相対的な溶解性が重要である。これは本発明の複合繊維における第2成分を溶剤によって溶出する場合第2成分のみを溶出し第1成分を実質的に溶解しないことが好ましいからである。

【0020】第2成分のポリマーは、第1成分のポリエステルと複合繊維を形成することから、ポリエステルであることが望ましく、特にアルカリ易溶解性の共重合ポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。とりわけ低コストで容易に溶解除去可能なアルカリ易溶解性共重合ポリエステルが好ましく、具体例としては5-ソジウムイソフタル酸成分を4～15モル％共重合したポリエチレンテレフタレートが挙げられる。また、本発明の複合繊維(低収縮糸)は、自己伸長性であることができ、その方が好ましい。

【0021】本発明の混織糸における鞘糸は、例えば次のようにして製造することができる。5-ソジウムイソフタレート(5モル％共重合したポリエチレンテレフタレート)を第2成分とし、共重合していない成分を第1成分とする。これらのポリマーは図に示すように第1成分、第2成分のランダムコンジュゲートした芯鞘複合流を形成する。一方、芯糸は高収縮性を付与するために、例えばイソフタル酸を10.0モル％共重合、またはビスフェノールAを10.0モル％共重合したポリエチレンテレフタレートを用い、軽量性を付与する目的で図3に示すような4つのスリットからなる吐出孔から吐出

し、吐出直後に各ポリマー流を衝突、接着することによって中空繊維が得られる。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中における評価方法は次のとおりである。

(1) 中空率：100倍以上の繊維断面写真を撮り繊維全体の断面積に対応する中空部分の断面積の比率(百分率)を求めた。

(2) アルカリ溶解速度定数：それぞれの成分を各々単独で製糸した繊維を180℃で45秒間熱処理したあと35g/1NaOH水溶液で沸騰処理した際の溶解速度定数であり、測定法は繊維学会誌第14巻第150頁(1958)記載の方法により求めた。

(3) 鞘糸の繊度：透過法によって繊維断面写真を撮影し、断面積から第1成分の繊度(単繊維繊度；d)を求めた。

【0023】(4) 風合い評価：本発明の繊維を経糸、緯糸に使用し減量加工後の目付けが同一となるように織密度を調整した織物を作製する。第2成分がほぼ溶解するまで減量加工を施し、更に180℃で5分間乾熱処理して風合を下記基準にて評価した。

◎；極めてソフトであり、しなやかである。

○；ソフト感がある。

△；やや粗硬感があり、ソフト感がやや不充分である。

×；ソフト感が殆どない。

【0024】(5) 磨耗性評価：マーチンデール評価法により評価した。

◎；10,000回にて3級

○；8,000回にて3級

△；4,000回にて3級

×；2,000回にて3級

【0025】(6) ハリコシおよび軽量性の評価

10人の感応検査で行い、その総合点で評価した。その点数により下記ランク付けをした。

◎；大変良い。

○；やや良い。

△；やや劣る。

×；劣る。

【0026】実施例1

イソフタル酸6モル％、ビスフェノールAを4.0モル％共重合した極限粘度が0.65のポリエチレンテレフタレート(芯糸)とし、5ソジウムスルホイソフタレート(4.5モル％共重合した極限粘度が0.60のポリエチレンテレフタレート)を第2成分とし、極限粘度が0.65のポリエチレンテレフタレート(鞘糸)とした。鞘糸第1成分、第2成分をランダムコンジュゲートする際の段数は6段とし、紡速3000m/分で紡糸した。芯糸中空高収縮糸は4個のスリットからなる環状スリットから紡速1400m/分で吐出し、巻き取り

後80℃で3.0倍延伸を行った。巻き取った鞘糸を乾熱100℃の温度で弛緩熱処理行ない更に非接触ヒーターにて220℃の温度で熱セットする。この鞘糸は、130℃における自己伸長率20%であった。鞘糸熱処理後両者を引き揃えて1.0%のオーバーフィードにてインターレースノズルにて供給して攪乱交絡した混織糸を織物とし評価を行った。特性および評価結果を下記表1に示す。

【0027】実施例2

吐出孔のスリット形状を変更することで中空率を変更した以外は実施例1と同様にテストを行った。評価結果は下記表1に示す。

【0028】実施例3～6

鞘糸第1成分の繊維を変更した水準（実施例3）、第2

成分の繊維を変更した水準（実施例4）、芯糸の繊維を変更した水準（実施例5および6）について上記記載以外は実施例1と同様にテストを行った。特性および評価結果は下記表1のとおりであった。

【0029】比較例1～4

鞘糸第1成分、第2成分の混練性を変更した水準（比較例1）、鞘糸の繊維を変更した水準（比較例2）、第1成分と第2成分の混合割合を変更した水準（比較例3）、芯糸の沸水収縮率を変更した水準（比較例4）について上記記載以外は実施例1と同様にテストを行った。特性および評価結果は下記表1に記載したとおりであった。

【0030】

【表1】

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	実施例6	比較例4
芯糸中空率 (%)	15	30	15	15	15	15	15	15	15	15
芯糸中空単糸繊維度	1.5	1.5	1.5	1.5	3.0	1.5	1.5	1.5	5	1.5
芯糸中空沸水収縮率 (%)	45	50	45	45	45	45	45	45	45	20
減量前の鞘糸単糸繊維度	2.5	2.5	1.5	2.5	2.5	2.5	6	2.5	2.5	2.5
減量前の単糸当りの第1成分比率 (%)	80	80	80	70	80	80	80	50	80	80
減量前の単糸当りの第2成分比率 (%)	20	20	20	30	20	20	20	50	20	20
第1成分減量後の平均単糸繊維度	0.6	0.6	0.3	0.4	0.6	1.3	1.8	0.4	0.6	0.6
第1成分の単糸De 0.1-0.3比率 (%)	50	50	90	80	50	0	10	95	50	50
第1成分の単糸De 0.5-1.5比率 (%)	45	45	10	20	45	60	20	5	45	45
第1成分の単糸De 1.5以上比率 (%)	5	5	0	0	5	40	70	0	5	5
第1成分に対する第2成分の溶解速度比	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ソフト風合い	○	○	○	◎	△	×	×	○	△	○
ハリコシ	○	○	○	○	◎	○	○	○	◎	△
対磨耗性	◎	◎	○	○	◎	○	○	×	◎	◎
軽量性	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	△

【0031】

【発明の効果】本発明の潜在嵩高性極細混織糸は鞘糸ランダムコンジュゲート複合糸と芯糸中空高収縮糸を混織し織物加工し鞘糸第2成分を溶解除去することによって得られる。その布帛は従来技術では達成し得なかった着用の際の鞘糸磨耗毛羽脱落による芯糸の露出に基づく変色をなくし、表面のソフト性、ハリコシ軽量化を同時に十分に満足する。

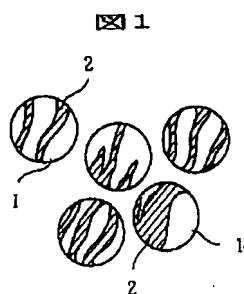
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の混織糸における複合繊維（鞘糸）の断面形状を説明するための繊維の横断面図の模式図である。

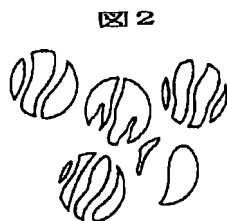
【図2】本発明の前記複合繊維（鞘糸）の第2成分を溶解除去することによって得られる繊維の横断面図の模式図である。

【図3】本発明繊維の高収縮率（芯糸）製造過程で適用できるスリット孔の形状を示す。

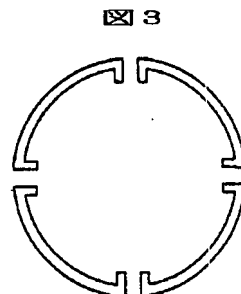
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

D01F 6/62

識別記号

303

FI

D01F 6/62

D06M 5/02

303J

G

IDS REFERENCES



FOR

60

② 特願昭 46-18942 ① 特開昭 47-26597

④ 公開昭 47.(1972) 10.25 (全 4 頁)

審査請求 無

⑬ 日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

特 許 願

昭和 46 年 8 月 30 日

特許庁長官 佐々木 学 殿

1. 発明の名称 ステップシリンダー
2. 発明者 東京都大田区西六郷 2 丁目 5 番 5 号
山 崎 良 夫
8. 特許出願人 東京都大田区西六郷 2 丁目 5 番 5 号
山 崎 良 夫
4. 添付書類の目録
(1) 明 細 書 1 通
(2) 図 面 1 通
(3) 願 書 副 本 1 通
5. 前記以外の発明者
神奈川県横浜市鶴見区栄町 2 丁目 20 番 8 号
山 崎 良 夫

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6925 31

54003

46 018942

明 細 書

方式 ④
審査 ④

1. 発明の名称 ステップシリンダー
2. 特許請求の範囲

高速電磁弁と吐出チェック弁及び吸入チェック弁を組合せて成る電磁式ポンプの吐出口及び吸入口を方向切換弁の各々のポートに接続し、該方向切換弁をもって油圧シリンダーの方向規制するとともに、上記電磁式ポンプ、方向切換弁、油圧シリンダーを一体化し、油圧源及び配管を不要とし、上記油圧シリンダーのストロークを上記電磁式ポンプの応答周波数に比例するように制御することを特徴としたステップシリンダー

8. 発明の詳細な説明

本発明は高速ソレノイドと逆止弁の組合せて成るソレノイドポンプを入力周波数に応じて作動させ、ソレノイドポンプと一体となるシリンダーを操作するところの油圧源及び配管の不用な油圧ステップシリンダーに関する

ものである。

近年になって制御技術は各種産業の省力化に伴い、急速度に進展し、中でも半導体を主力とする電子技術及び流体を用いた油圧技術は制御の中心的存在であり、両者の特徴を生かして微少な電気信号で油圧を制御し、負荷をスムーズに制御するもの、或いはデジタル的な電気の入力信号によって油の流れを規制して負荷を制御するもの等すでに一般に広く知られている。

例えば電気-油圧サーボ弁に見られるように、微弱な電気信号を入力として、油圧の操作力により数トンの馬力を高速で制御することも行なわれる一方、数値制御の工作機械等に見られる電気-油圧パルスモータ等はまさにその代表例と言えよう。従って制御技術は→油圧の所持する数多の優れた特性、即ち大慣性力の負荷を急速に制御することができ、しかも歯車やネジ機構に見られぬスムーズさ、並びに小型軽量であること等の諸特性を持つ

て、信号の伝達、処理、演算に欠かす事の出来ない電子技術を採用することにより非常に精度の高い制御も可能となるのである。

しかしながら油圧を使用するためには油圧源が必要となり、油圧操作機器へ、ホース及び継手類が配管され、長時間の洗滌が行なわれなければならない。

更に油圧源は数多の機器要素で配管結合される関係上、電気の直流電源及び空気圧源等と比較すると、価格は非常に高く、且ポンプ及びリリーフ弁等で発生する騒音、発熱が大きく、又これに関する対策も困難であり、振動による配管継手のゆるみによって生ずる油漏れが生じやすい。

一方油圧シリンダーに代るところの電動機と送りネジ機構で成る電動シリンダー等が知られているが、これらはネジ機構特有の背隙が存在し、慣性が大きく且速度が遅い欠点を有し、制御性の点では油圧シリンダーに劣るものである。

- 3 -

てソレノイド4を励磁させると、該ソレノイド4の可動鉄心と直結されるピストン5は上配発振器の周波数で往復運動をし、その結果、部屋7及び8に充填されていた油はピストン5のストロークに比例した容積の油を吐出すると同時に吸入する。ピストン5の振幅はソレノイド4内に設けられた可動鉄心の振幅と同一になり、しかも可動片は一定の間隔を励磁電流によってストロークするので、ピストンの往復によって得られる油の吐出量は一定となり、入力パルスの周波数に比例して増減する。又ソレノイド4はスプリングレスの可動鉄片型電磁装置で、内部に二個のコイルが配電され、該ソレノイド4の可動片は駆動回路2による2位置出力励磁電流によって、左又は右方向へ吸引される構造を有している。ここでソレノイドポンプ8の動作の詳細を説明するに、その吐出及び吸入行程を時間軸を拡大してながめてみると次のようになる。いまソレノイド4が図で左方向に励磁されピストン5が左方向へストロークすると、部屋7に

- 5 -

そこで本件出願人は油圧の数多の利点と電気の特徴を生かし、高速ソレノイド弁と逆止弁をポンプとする全く理想的な油圧ステップシリンダーを発明した。

以下発明の詳細を図面に基づき説明する。

第一図は本発明に欺かる実施の一例である。図中に於いて1は電気パルス信号を出力とする発振器、2は電磁装置を超高速度で作動させる電磁装置の高速駆動回路、3は電磁弁と逆止弁より成るソレノイドポンプ、16は出力シリンダーの方向を制御する方向制御弁、21は該方向制御弁16に取付られた電磁装置、24は油圧シリンダー、29及び30は該油圧シリンダー24のストロークを規制するリミットスイッチ、12乃至15及び22乃至28は内部に油が充填され、上記諸要素を結合する通孔をそれぞれ示す。

次に動作の詳細を説明する。例えば第2図のような発振回路より得られる第8図に図示される発振出力波形を高速駆動回路2に与え

- 4 -

ン5が左方向へストロークすると、部屋7に充填されていた油は非圧縮性であるため該ピストン5のストロークに比例して通孔12に伝達され、バネ10に抗して逆止弁8を開状態から閉状態へと導き、通孔15に伝達され、方向制御弁16内に設けられた環状溝19を介して通孔22に伝達され、更にシリンダー24の左側部屋25に伝達される。上記通孔及び部屋は全て油で充填され且ピストン5及び17、並びに20は該ピストンの所持するランドで油の漏れを完全に防止しているので、シリンダー24のピストン20は上記ソレノイドポンプの行程による吐出量の容積分だけ右方へ作動することになる。一方吸入側に於いても全く同様であり、ピストン5の左方への移動によって部屋6の容積が増加し圧力が低下するので、これを補うためにシリンダー24の右側部屋27から通孔28、方向制御弁16内環状溝20、通孔14、部屋6の順で油が流れる。

次にピストン5が左方向最終点より右方向へ

- 6 -

と移動すると、部屋7の容積が増大し圧力が低下するので、逆止弁9は閉状態から開状態へと導かれ、部屋6の油は通孔14に伝達され逆止弁9を介して部屋7に伝達される。従ってピストン5の戻り行程は通孔14、逆止弁9、通孔18によって部屋6、と7が短絡され次の駆動回路からの励磁電流に備える動きをするものであって、この間はソレノイドポンプの吸入行程であり、シリンダ26は停止の状態を維持している。又この吸入行程中にシリンダ24に外力が作用しピストン26を左方向へと作動させるように動いたとしても、逆止弁8に漏れが存在しない限りその位置は保持されるのである。

即ち上述の如く入力周波数に応じてソレノイドポンプは作動し、シリンダ24によって負荷を駆動することができ、しかも入力周波数を変えることによって速度を制御することができ、且ピストン5の径をピストン26の径に比較して充分に小にすれば極く微細な制御もで

- 7 -

イド21は左方へ吸引されてスプール17を左方へ連動し、その結果環状溝20は開状態から閉状態となり通孔14と22が連通し、且通孔15と23が連通されるので、ソレノイドポンプ8の作動によりシリンダ24のピストン26を左方へと作動させることができる。そして今度はアーム28がリミットスイッチ29に接触すると、いままでソレノイド21が自己保持作用によって励磁されていた状態より開放され、再び第1図のスプール配置になる。

一方従来より考えられているソレノイド弁は動作速度が緩慢であり、このようなソレノイド弁を使用してポンプ作用を行ったとしてもポンプの吐出量が非常に小さく、上述したような系を構成すること事態が性能的に満足するものではなく、又とうてい考えられないことであつた。しかしながら本件出願人は従来のソレノイド等の電磁装置に代わるもの的高速応答の研究を今日まで継続し且中でも特許願第45-086802に見られるように、「直流電

- 9 -

特開 昭47-26597 ③

き、更に又操作力を大きくすることもできる。ここで更に回路諸要素の詳細な役割を説明する。

発振器1は第2図のような回路構成であつて、これはユニジャクシヨントランジスタ等の負性抵抗の原理を応用して発振作用をなすもので、該ユニジャクシヨントランジスタのエミッタ回路に接続される可変抵抗31を変えることによって、第8図の発振出力波形32が得られる。

上記発振器出力波形32を入力とする高速駆動回路は第4図のような回路構成であり先に特許願第45-086802号として出願した電磁装置の高速駆動回路であり、図中コイル88及び84はソレノイド4に内蔵されているものである。又方向、制御弁16は油圧シリンダ24の方向を規制するもので、リミットスイッチ29及び80の信号をソレノイド21に与えて制御するもので、ピストン26の先端に取付られたアーム28がリミットスイッチ80に接触すると、ソレノ

- 8 -

イド21は左方へ吸引されてスプール17を左方へ連動し、その結果環状溝20は開状態から閉状態となり通孔14と22が連通し、且通孔15と23が連通されるので、ソレノイドポンプ8の作動によりシリンダ24のピストン26を左方へと作動させることができる。そして今度はアーム28がリミットスイッチ29に接触すると、いままでソレノイド21が自己保持作用によって励磁されていた状態より開放され、再び第1図のスプール配置になる。

一方従来より考えられているソレノイド弁は動作速度が緩慢であり、このようなソレノイド弁を使用してポンプ作用を行ったとしてもポンプの吐出量が非常に小さく、上述したような系を構成すること事態が性能的に満足するものではなく、又とうてい考えられないことであつた。しかしながら本件出願人は従来のソレノイド等の電磁装置に代わるもの的高速応答の研究を今日まで継続し且中でも特許願第45-086802に見られるように、「直流電

圧源の正極、抵抗、コンデンサ、直流電圧源の負極を直列接続し、該抵抗と該コンデンサとの接続点と該電圧源の負極と該コンデンサとの接続点へ電磁線輪とスイッチング素子とを直列接続し、上記スイッチング素子の閉時に於いて、上記電磁線輪を上記コンデンサの充電電荷によって瞬時的に励磁せしめる一方、上記抵抗をもって保持電流を与える電磁装置駆動回路に於いて、上記直流電圧源の正極と上記抵抗との接続点へサイリスタのアノードを接続し、該サイリスタのカソードを上記抵抗の他方の端子と電磁線輪及びコンデンサとの共通接続点に接続し、上記サイリスタのゲートを抵抗等を介して上記電磁線輪の他方の端子とスイッチング素子との接続点へ接続し、上記スイッチング素子の閉時に誘起する電磁線輪の逆起電力をもって、上記サイリスタを遮断状態から導通状態へと変化させ、上記コンデンサを瞬時的に充電させることを特徴とした電磁装置の高速駆動回路」の発明をもつ

- 10 -

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の実施の一例を示すもので第1図は本発明に係るステップシリンダーの系統図、第2図はユニジャクショントランジスタを使用した発振回路、第3図は該発振回路の出力電圧波形、第4図は特許願第45-08002に係る電磁装置の高速駆動回路を各々示す。

- | | |
|--------------|---------------|
| 1 ……発振器 | 24 ……油圧シリンダー |
| 2 ……高速駆動回路 | 26 ……ピストン |
| 8 ……ソレノイドポンプ | 29 ……リミットスイッチ |
| 16 ……方向切換弁 | 30 ……リミットスイッチ |
| 21 ……ソレノイド | |

特許出願人 山 一 好

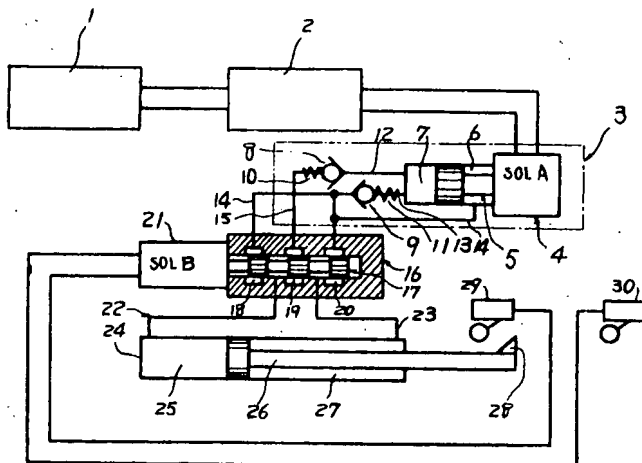
てして電磁装置の超高速化を可能ならしめたことによって、本発明のソレノイドポンプ式油圧ステップシリンダーを性的にも価格的にも非常に価値の高いものとして製品化に成功をおさめることができたのである。

又上述以外の用途、例えばシステムを設計するに当って油圧は単に一部分にのみ必要である場合が多々あり、油圧を除く他の系は全て電気や空気圧等に依存している割合がかなり高く、このため一部分である操作機器として油圧を採用するには油圧ユニットが必要となり高価となるばかりか配管及び油漏れ等が生じやすいのが欠点である。

このようなシステムの一部に本発明による油圧ステップシリンダーを利用することは非常に大きな利点があり、油圧源及び配管は一切不必要であるので価格的にも非常に低価格で供給することができその利とするところはすこぶる大なるものである。

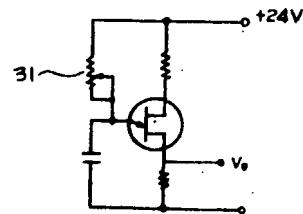
- 11 -

第1図



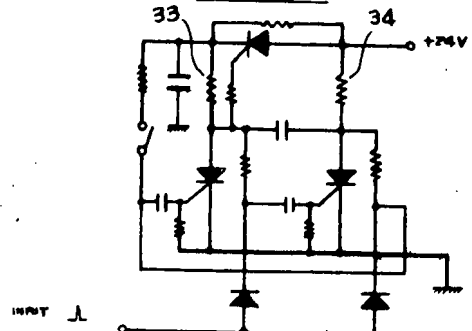
- 12 -

第2図



第3図

第4図



IDS REFERENCES



FOR



特 許 願 (1)

昭和46年5月25日

特許庁長官佐々木 学 殿

請

②1 特願昭 46-35/53 ①1 特開昭 48-2229

④3 公開昭48.(1973) 1.12 (全 3 頁)

審査請求 有

①9 日本国特許庁

公開特許公報

庁内整理番号

⑤2 日本分類

6371 31

66 B12

1. 発 明 の 名 称 ボールバルブ
2. 発 明 者 アサカワ タロウ オノ
東京都荒川区西尾久七丁目十二番五号
住 所 北村 パルプ 製造株式会社内
氏 名 北 村 和 吉
3. 特 許 出 願 人 アサカワ タロウ オノ
東京都荒川区西尾久七丁目十二番五号
住 所 北 村 パ ル プ 製 造 株 式 会 社
氏 名 北 村 パ ル プ 製 造 株 式 会 社
(国 籍) 代 表 者 北 村 和 吉
4. 代 理 人 〒144
住 所 東京都大田区蒲田4-18-17竹沢ビル3階
氏 名 (6075) 弁 理 士 竹 沢 莊 一

5. 添付書類の目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面 | 1 通 |
| (3) 願書副本 | 1 通 |
| (4) 委任状 | 1 通 |
| (5) 出願審査請求書 | 1 通 |



明 細 書

1. 発明の名称

ボールバルブ

2. 特許請求の範囲

弁箱の弁室内に配設され、弁棒と一体をなすバンド操作によつて回動させられて流路を開閉、遮断する球状弁体の両側を、弾性体によつて押されるバルブシートで挟圧し、前記弁棒へ、中央部に筒部が立設された長短内径を有するカムで中央部と筒部を遊嵌して、この筒部に当ける弁箱外に突出する部位にレバーを設け、このレバーの操作によつてカムを回動させることにより、その長短外径をもつて、バルブシートを互に反対方向へ押し拡げて弁体外側から離間せしめうるようにしたことを特徴とするボールベアリング。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、ボールバルブの改良に係り、その特徴とするところは、弁の開閉時、レバー操作によつて、バルブシートを弁体から予め離間させることにより、弁体をバルブシートと摺擦すること

なく回動させることができ、~~バルブシートを互に反対方向へ押し拡げて弁体外側から離間せしめうるようにしたことを特徴とする~~、バルブシートの磨耗を防止できるとともに、弁体回動時に過大トルクが掛ることなくして、弁の開閉を軽快に行なえるようにしたことにより、以下実施例図に基いて本発明を説明する。

図について説明すると、(1)は流路(2)が形成された弁箱で、8分割体(1a)(1b)が結合された構造としてある。

弁箱(1)内の中央弁室(3)には、横向往孔(4)が貫設された球状弁体(5)が配設されている。この弁体(5)は、その下底部に刻設した凹み(6)へ、弁箱の底部へ貫設したピン(7)を嵌めることにより支承され、かつ上部に立設されて、弁箱(1)の上部を貫通する弁棒(8)のハンドル(9)を操作することにより、垂直軸線まわりに回動させられる。

弁室(3)内には、弁体(5)を挟む両側にバルブシート保持リング(10a)(10b)があり、これらのバルブシート保持リング(10a)(10b)は、その外面と弁室(3)の曲壁面間に介設された適宜のばね、

(1)

(2)

例えば図示のごとき環状皿ばね(11a)(11b)によつて弁体(5)側へ押され、リングの内側面に突設したリング用パルプシート(12a)(12b)が弁体(5)の側部に圧接させられるようにしてある。

弁体(5)の上部には、中央部に立設された筒部(3)を弁棒(8)に嵌めたカム(4)を設けてあり、このカム(4)は、筒部(3)における弁箱(1)の上部から突出する部分に取り付けたレバー(15)を操作することにより、弁体(5)とは独立に垂直軸線まわりに回動させられるようにしてある。

カム(4)の平面形は、長径と短径を有する非円形としてあり、例えば第4図示のように、それぞれ中心角が45度をなす長径の弧状縁(14a)と短径の直線縁(14b)が交互に連なる外周としてある。

しかしカム(4)の短径の長さは、前記シート保持リング(10a)(10b)におけるカム(4)の縁と対向する被干渉面(10a')(10b')間の距離も小とし、この距離よりも、カムの長径の長さは大としてある。

したがつて、カム(4)における短径の外縁(14b)が、シート保持リング(10a)(10b)の被干渉面と

(3)

上述した本発明のボールパルプは、ばね(11a)(11b)で押圧されるシート保持リング(10a)(10b)のパルプシート(12a)(12b)が、弁体(5)の対抗外側に圧接して、パルプシートと弁体の接触部の水密性が保持されている。

この状態で、仮りにハンドル(9)を操作して弁体(5)を開成もしくは閉成方向へ回動させると、弁体(5)は、これに圧接しているパルプシート(12a)(12b)に摺擦して回動するので、パルプシート(12a)(12b)を磨耗させ、かつ回動時のトルクが大で、ハンドル(9)の操作を軽快には行なえない。

しかし、本発明のボールパルプは、ハンドル(9)を操作する前に、まずレバー(15)を操作して、カム(4)を、その長径外縁(14a)がシート保持リング(10a)(10b)の被干渉面(10a')(10b')の位置にくるまで回動させると、前述したように、シート保持リング(10a)(10b)は、カムの長径外縁に押されて反対方向へばね(11a)(11b)に抗して押しやられ、パルプシート(12a)(12b)が弁体(5)の外側から離れる。

(5)

特開 昭48-2229 (2)

相対しているときは、カム(4)はシート保持リング(10a)(10b)に何ら干渉せず、ばね(11a)(11b)で押されているシート保持リング(10a)(10b)のパルプシート(12a)(12b)は、弁体(5)の外側へ圧接している。しかしカム(4)が回動して、その長径外縁(14a)がシート保持リング(10a)(10b)の被干渉面(10a')(10b')と対抗する位置にくると、長径外縁(14a)がシート保持リング(10a)(10b)の被干渉面(10a')(10b')を押して、シート保持リング(10a)(10b)をばね(11a)(11b)に抗して互に反対方向へ押し退け、パルプシート(12a)(12b)が弁体(5)の側部が離れる。

また、弁箱(1)における上部フランジ部(16)には、カム(4)がシート保持リング(10a)(10b)に対して不干渉の状態から前述した干渉する状態へ、またその逆の状態へ回動させるための、レバー(15)の回動角度規制用のストッパ(17a)(17b)を立設してあり、かつ弁棒のハンドル(9)を90度の正逆回動に規制するためのストッパ(18a)(18b)を設けてある。

(4)

しかし、次にハンドル(9)を操作すると、弁体(5)は、パルプシート(12a)(12b)と摺擦することなく回動し、パルプシートを磨耗させることもなければ、ハンドル操作に過大トルクが掛かることもない。

しかし、ハンドル(9)を90度回動させて、開弁もしくは閉弁したら、前記レバー(15)を戻すと、ばね(11a)(11b)で押されているシート保持リング(10a)(10b)が復位して、パルプシート(12a)(12b)が再び弁体(5)の外側に圧着する。

以上のように、本発明のボールパルプは、レバーの操作によつて、パルプシート(12a)(12b)を弁体(5)から一旦離間させてから、弁体(5)を回動させて、弁の開閉を行なうので、パルプの一つの生命たるパルプシートの磨耗を極力防止でき、またハンドル(9)の操作を軽快に行なうことができるのである。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るボールパルプの一例を示す平面図、第2図は同上のX-X線縦断正面図、

(6)

第8図はバルブシートを弁体から離間させた状態の
一部縦断正面図、第9図は弁体とカム
の平面図である。

図中、

(1) 弁箱

(2) 流路

(3) 弁室

(4) 通孔

(5) 弁体

(6) 弁軸

(9) ハンドル

(10a)(10b) バルブ
シート保持リング

(11a)(11b) 皿ばね

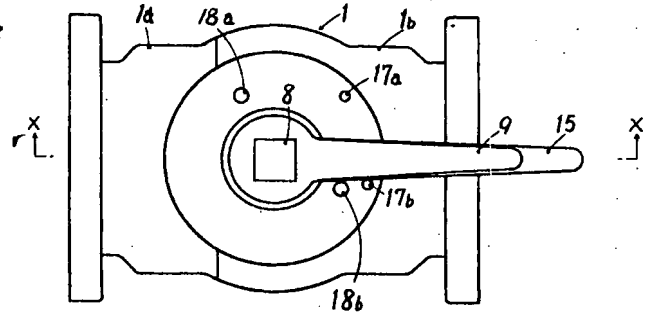
(12a)(12b) バルブ
シート

(13) 筒体

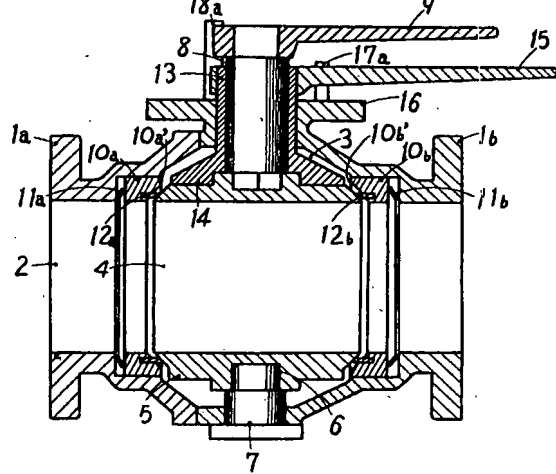
(14) カム

(15) レバー

第1図

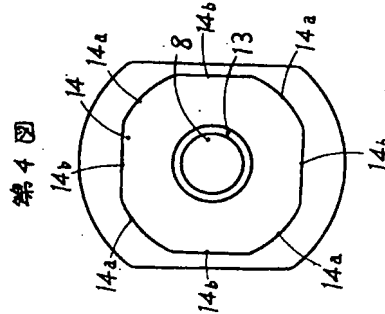
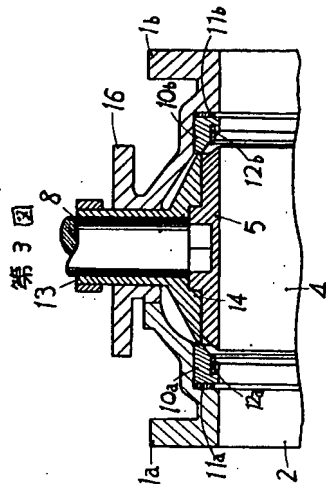


第2図



代理人弁理士 竹 沢 荘

(7)



IDS REFERENCES



FOR

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—38722

52

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 63/34

識別記号

庁内整理番号
7919—4 J

③ 公開 昭和58年(1983) 3 月 7 日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ ポリエステルの製造方法

⑦ 発 明 者 松永伸洋

岡崎市日名南町 7

⑨ 特 願 昭56—136607

⑩ 出 願 人 日本エステル株式会社

② 出 願 昭56(1981) 8 月31日

岡崎市日名北町 4 番地 1

⑦ 発 明 者 泉谷利弘

⑭ 代 理 人 弁理士 児玉雄三

岡崎市菅生町深沢21

明 細 書

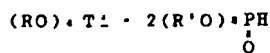
1. 発明の名称

ポリエステル製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) テレフタル酸またはこれを主成分とする二官能性カルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールまたはこれを主成分とするグリコールとからポリエステルを製造するに際し、触媒として次式で示されるチタン化合物と亜リン酸エステルの付加体を添加することを特徴とするポリエステルの製造方法。

式



(R, R': C₁ ~ C₁₀ のアルキル基, アルケニル基, アリール基, アラルキル基またはアルカリル基でアルコキシ基, アリールオキシ基, ハロゲン基が置換していてもよい。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は色調および熱安定性の良いポリエステルを短時間に製造する方法に関するものである。

ポリエステル、なかでもポリエチレンテレフタレートは繊維、フィルム、産業用資材として広く用いられており、工業的にはテレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールとから直接エステル化法又はエステル交換法によりビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート(その低重合体を含む)を得、これを触媒存在下に高温、高減圧下で重合して高重合体となす方法により製造されている。

ところで、ポリエステルの合成には触媒が用いられるが、そのような触媒としてはアンチモン、チタン、ゲルマニウム、スズ、亜鉛、マンガンの化合物がよく知られている。なかでもチタン触媒は活性が高く透明性の良好なポリマーを得ることのできる代表的な触媒である。ポリマーの透明性が良好であることはフィルムなどとして用いる場合、製品価値を高めることと同時にポリ

マー中の微細な異物が少ないことを意味するので繊維等の製造に際し操業性を高めるうえでも重要な要件となる。

しかしながらチタン化合物を触媒として単独で使用する場合にはポリマーが黄色に着色しやすく実用的でない。

ところで、チタン化合物による黄色の着色を防止するためリン化合物を添加する方法(たとえば特公昭43-25827号, 特公昭43-18609号, 特公昭49-13234号, 特公昭51-19477号など)が提案されている。

しかし、リン化合物を添加する方法では効果がさほど大きくないこと、あるいはチタン化合物の触媒活性を阻害するため高重合度のポリマーを得るのに長時間を要し、場合によつては他の重合触媒も併用しなければならないことなどの問題がある。

このように、チタン触媒は重合活性が高いにもかかわらず、ポリマー色調の黄色化を防止するに適切な技術が見出せなかつたことから、実際には

- 3 -

基で、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン基が置換していてもよい。)

なお、チタン化合物を触媒として用いた場合に生成するポリエステルの色調を良好化する目的で亜リン酸エステルを添加することは公知である。(例えば特公昭48-64695号)が、既に述べたように、このようなリン化合物はチタン化合物の触媒活性を阻害するものであるが、本発明にいうチタン化合物と亜リン酸エステルの付加体は触媒活性を阻害するどころか、逆に活性を高め、他の一般的なチタン化合物に較べて少量の添加で同様の反応速度となるうえ、色調の良好なポリエステルが得られるという従来考えられない効果を有するものである。

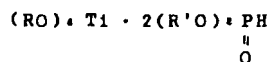
本発明において使用されるチタン化合物と亜リン酸エステルの付加体としてはテトラメトキシプロピルビス(ジオクタルホスファイト)チタネート、テトラフェニルビス(ジブチルホスファイト)チタネート、ジメチルジフェニルビス(ジイソプロピルホスファイト)チタネート、テトラメトキ

使用が制限されていた。

本発明者らはポリエステル製造用の触媒として特定の構造を有するチタン化合物と亜リン酸エステルの付加体を添加した場合、他の一般的なチタン化合物を触媒として用いる場合に較べ少量の添加で色調の良いポリエステルが製造できることを見出した。

すなわち本発明はテレフタル酸またはこれを主成分とする2官能性カルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールまたはこれを主成分とするグリコールとからポリエステルを製造するに際し、触媒として次式で示されるチタン化合物と亜リン酸エステルの付加体を添加することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

式



(R, R': C₁~C₁₈のアルキル基, アルケニル基, アリール基, アラルキル基またはアルカリル

- 4 -

シフェニルビス(ジブチルホスファイト)チタネート, テトラメチルビス(ジフェニルホスファイト)チタネート, テトラ(クロロフェニル)ビス(ジブチルホスファイト)チタネート, テトラ(ブromoメチル)ビス(ジメトキシブチルホスファイト)チタネート, テトラエチルビス(ジベンジルホスファイト)チタネート, テトライソブチルビス(ジトリルホスファイト)チタネート, テトラ-ヒ-ブチルビス(ジキシリルホスファイト)チタネート, テトラ-2-メトキシエトキシエチルビス(ジ-2-クロロ-ジ-トリデシルホスファイト)チタネート, メチル-2-ヘキシル-2-エトキシエチルイソオクタルビス(2,4-ジブromoフェノキシロ-ヘキシルホスファイト)チタネート, テトライソプロピルビス(ジオクタルホスファイト)チタネート, テトラオクタルビス(ジ-トリデシルホスファイト)チタネート, テトラ(2,2-ジブromoキシメチル-1-ブチル)ビス(ジ-トリデシル)ホスファイトチタネートなどがあげられる。

- 6 -

- 5 -

これらの触媒の添加量は原料酸成分1モルに対し 0.02×10^{-4} モル $\sim 5 \times 10^{-4}$ モルの範囲が適当である。添加量がこの範囲に満たない場合、触媒活性が不十分であり、この範囲を越える量添加した場合には生成するポリエステルの色調が黄色くなりすぎる。

本発明の方法はポリエチレンテレフタレートのみならず、これを主体とし、イソフタル酸、p-オキシ安息香酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリメリット酸、ペンタエリスリトールなどを共重合したポリエステルの製造にも適用することができる。

また、他のエステル化やエステル交換触媒、二酸化チタンのような顔料、あるいはコバルト化合物や染料などの色調改良剤、チタン化合物の触媒活性を阻害しない種類、量のリン化合物のような安定剤が共存していてもさしつかえない。

次に実施例をあげて本発明の方法を記述するが

- 7 -

(エチレングリコール/テレフタル酸モル比 1.5) を連続的に供給し、250℃、常圧下で滞留時間6時間にてエステル化反応を行ない、反応率96%のエステル化物を連続的に得た。

このエステル化生成物にその酸成分1モルに対しテトラオクチルビス(ジ-トリブチルホスファイト)チタネートを 0.2×10^{-4} モル加え、ガラス製重合管中で減圧にして最終的に 0.1 mm Hg 、280℃で2時間重縮合を行なった。

得られたポリエステルは $[\eta] = 0.78$ 、L 値 = 82.9、b 値 = -20、b 値 = 2.2 であり、微黄色のきわめて透明性の良い製品であつた。

実施例2-11、参考例1~2および比較例1

実施例1で得られたエステル化生成物に表1に示す触媒をその添加量を変えて添加し、重合温度および重合時間を変更して重合した結果を表1に示す。

なお、比較例として示したテトライソプロピルチタネートは本発明のチタン化合物に較べて同程度の添加量で触媒活性は劣り、生成するポリエス

本発明はこれらによつて限定されるものではない

なお、実施例においてポリエステルは透明性は重合操作終了後ガラス重合管中の溶融ポリエステルの肉眼で観察して判定した。

ポリエステルの極限粘度 $[\eta]$ はフェノール-四塩化エタン等重量混合物を溶媒として温度20℃で測定した値である。

色調については、得られたポリエステルを粒状に成形して150℃ \pm 2℃で1時間結晶化後、色差計を用いてL,a,b 値を求めた。

L 値は明度(値が大きいほど明るい)、a 値は赤-緑系の色相(+は赤味、-は緑味)、b 値は黄-青系の色相(+は黄味、-は青味)を表わす。ポリエステルの色調としてはL 値が大きいほど、a 値が0に近いほど、また極端に小さくならない限りb 値が小さいほど良好である。

実施例1

ビス(β -ヒドロキシエチル)テレフタレート及びそのオリゴマーの存在するエステル化反応装置にテレフタル酸とエチレングリコールのスラリー

- 8 -

タルの色調は黄色味を帯びることが分る。

- 9 -

- 10 -

実施例 8

ジメチルアレフタレート1モル、エチレングリコール2モル、酢酸亜鉛 1×10^{-4} モルを分留管を備えたガラスフラスコ中に入れ、常圧下で180℃から230℃まで徐々に昇温してメタノールの留出が終わるまで5時間加熱した。このエステル交換生成物をガラス製重合管に移し、酢酸コバルト 1×10^{-4} モル、ジエチルエトキシカルボニルホスホネート 2×10^{-4} モル、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート 0.2×10^{-4} モルを添加した後徐々に減圧にして最終的に0.1mmHgとし、275℃で2時間重合反応を行なった。得られたポリエステルは $[\eta] = 0.73$, L値=78.5, a値=-0.7, b値=-2.0で、濁り味がかつた、きわめて透明性の良い製品であつた。

特許出願人 日本エステル株式会社
代理人 児玉雄三

表 1

	触媒	添加量	重合温度 (℃)	重合時間 (hr)	L	a	b	透明性
実施例 2	テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート	/0.02	285	3.5	82.6	-2.0	2.8	良好
“ 3	“	/0.1	280	2.0	83.1	-2.2	2.2	“
“ 4	“	/0.2	280	1.5	82.8	-2.3	2.2	“
“ 5	“	/0.4	275	1.5	82.7	-2.4	2.6	“
“ 6	“	/1.0	270	1.5	81.5	-2.7	2.9	“
“ 7	“	/5.0	270	1.5	81.0	-2.7	4.8	“
参考例 1	“	/0.01	285	3.5	83.2	-2.1	2.5	“
“ 2	“	/7.0	270	1.5	81.1	-3.0	7.6	“
実施例 8	テトラエチルビス(ホスフィン ホスファイト)チタネート	/0.2	280	1.5	82.5	-2.3	2.3	“
“ 9	テトラメチルビス(ホスフィン ホスファイト)チタネート	/“	“	“	82.0	-2.4	2.6	“
“ 10	テトラエチルビス(ホスフィン ホスファイト)チタネート	/“	“	“	82.6	-2.3	2.4	“
“ 11	テトラメチルビス(ホスフィン ホスファイト)チタネート	/“	“	“	82.3	-2.2	2.5	“
比較例 1	テトライソプロピルビス(ジオクチル ホスファイト)チタネート	/0.4	275	“	83.6	-2.2	4.8	“

表中、添加量の単位は 10^{-4} モル/酸成分モル

IDS REFERENCES



FOR

JP2003070082

53

Title:
REMOTE CONTROL TRANSMITTER

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To overcome the problems wherein, although a conventional remote control transmitter has functions of its push buttons printed on or nearby them, it is hard to recognize the functions by this method, it is difficult to print sufficeint explanations for the functions assigned to button switches, it is hard to know what operation is carried out when a plurality of functions are assigned to one button switch, and this method is inconvenient for a visually challenging person. **SOLUTION:** The remote control transmitter is equipped with a sensor, which detects a finger being put close to a button switch and an image display means which displays an operation function, and displays the operation function corresponding to the detected button switch by the image display means, when the sensor operates.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-70082

(P2003-70082A)

(43) 公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコト* (参考)
H 0 4 Q 9/00	3 7 1	H 0 4 Q 9/00	3 7 1 B 5 C 0 2 5
	3 6 1		3 6 1 5 C 0 2 6
G 1 0 L 13/00		H 0 4 N 5/00	A 5 C 0 5 6
H 0 4 N 5/00		5/44	Z 5 D 0 4 5
5/44		5/445	Z 5 K 0 4 8

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-254306(P2001-254306)

(22) 出願日 平成13年8月24日(2001.8.24)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 加藤 寛

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 森家 睦弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

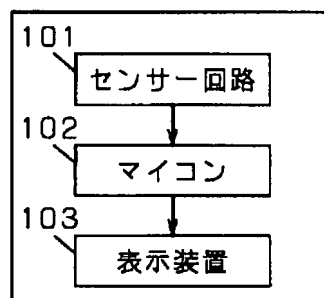
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リモコン送信機

(57) 【要約】

【課題】 従来のリモコン送信機は押すボタンの上やその周辺に、そのボタンの機能を印刷していた。しかし、この方法では印刷された文字が小さいため認識しづらかったり、ボタンスイッチに割り当てられている機能について充分な説明を印刷することが難しかったり、また、一つのボタンスイッチに複数の機能を割り当てているような場合、押した時にどの操作になるのかわかりにくいといった問題や目が不自由な人にとって不便であるといった問題が有った。

【解決手段】 ボタンスイッチに指を近づけることを検出するセンサーと、操作機能を表示する画像表示手段を備え、上記センサーが動作した際にその検出されたボタンスイッチに対応する操作機能を上記画像表示手段に表示するようにしたことを特徴とするリモコン送信機



リモコン送信機

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ボタンスイッチに指を近づけることを検出するセンサーと、操作機能を表示する画像表示手段を備え、上記センサーが動作した際にその検出されたボタンスイッチに対応する操作機能を上記画像表示手段に表示するようにしたことを特徴とするリモコン送信機。

【請求項2】 ボタンスイッチを押した時の強弱を検出するボタンスイッチと、操作機能を表示する画像表示手段を備え、上記ボタンスイッチが軽く押された際に、対応する操作機能を上記画像表示手段に表示するようにしたことを特徴とするリモコン送信機。

【請求項3】 ボタンスイッチを押した時の押しこみ加減で2段階の状態を検出するボタンスイッチと、操作機能を表示する画像表示手段を備え、上記ボタンスイッチが軽く押された際に、対応する操作機能を上記画像表示手段に表示するようにしたことを特徴とするリモコン送信機。

【請求項4】 ボタンスイッチに指を近づけることを検出するセンサーと、操作機能を音声で出力する手段を備え、上記センサーが動作した際にその検出されたボタンスイッチに対応する操作機能を上記音声出力手段にて出力するようにしたことを特徴とするリモコン送信機。

【請求項5】 ボタンスイッチを押した時の強弱を検出するボタンスイッチと、操作機能を音声で出力する手段を備え、上記ボタンスイッチが軽く押された際に、対応する操作機能を上記音声出力手段にて出力するようにしたことを特徴とするリモコン送信機。

【請求項6】 ボタンスイッチを押した時の押しこみ加減で2段階の状態を検出するボタンスイッチと、操作機能を音声で出力する手段を備え、上記ボタンスイッチが軽く押された際に、対応する操作機能を上記音声出力手段にて出力するようにしたことを特徴とするリモコン送信機。

【請求項7】 請求項1に記載のリモコン送信機において、操作機能を表示する手段をリモコンではなくテレビジョン受信機側に備えることを特徴とするリモコン送信機。

【請求項8】 請求項2に記載のリモコン送信機において、操作機能を表示する手段をリモコンではなくテレビジョン受信機側に備えることを特徴とするリモコン送信機。

【請求項9】 請求項3に記載のリモコン送信機において、操作機能を表示する手段をリモコンではなくテレビジョン受信機側に備えることを特徴とするリモコン送信機。

【請求項10】 請求項4に記載のリモコン送信機において、操作機能を音声出力する手段をリモコンではなくテレビジョン受信機側に備えることを特徴とするリモコン送信機。

【請求項11】 請求項5に記載のリモコン送信機にお

いて、操作機能を音声出力する手段をリモコンではなくテレビジョン受信機側に備えることを特徴とするリモコン送信機。

【請求項12】 請求項6に記載のリモコン送信機において、操作機能を音声出力する手段をリモコンではなくテレビジョン受信機側に備えることを特徴とするリモコン送信機。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【従来の技術】従来からリモコン送信機においてはボタンスイッチ自身やその周辺に、そのボタンスイッチが担っている操作機能の説明が印刷されており、印刷された文字のみで、そのボタンスイッチを押した時の機能を使用者に理解させていた。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この方法では印刷された文字が小さいため認識しづらかったり、スペースの関係上、ボタンスイッチに割り当てられている機能について十分な説明を印刷することが難しかったり、また、一つのボタンスイッチに複数の機能を割り当てているような場合、押した時にどの操作になるのかわかりにくいといった問題や目が不自由な人にとって不便であるといった問題があった。

【0003】

【課題を解決するための手段】この課題を解決する為に請求項1に係る発明はリモコン送信機において、ボタンスイッチに指を近づけることにより、近づいたことをリモコン送信機に備え付けられたセンサーが認識し、指を近づけているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機が備えている表示装置により表示される。これによりリモコン送信機に印刷されている小さな文字情報だけでなく、表示装置の大きな画面で確認でき、視覚性を向上することが出来る。また、表示される内容も単にリモコンに印刷されている文字情報の拡大だけで無く、印刷されていない詳細な説明も表示装置により表示することが可能である。このように認識性も向上することができる。

【0004】請求項2に係る発明はリモコン送信機において、感圧式のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、そのボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機にある表示装置により表示される。これにより請求項1と同様に、視覚性・認識性を向上することができる。また指を強く押すことによりリモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信する。

【0005】請求項3に係る発明はリモコン送信機において、2段階の状態検出機能付のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、1段階目の状態になり、そのボタンスイッチの担っている役割情報がリモコン送信機にある表示装置により表示される。これにより請求項1と同様に、視覚性・認識性を向上することができる。また指

を強く押すことにより、2段階目の状態になり、リモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信する。

【0006】請求項4に係る発明はリモコン送信機において、ボタンスイッチに指を近づけることにより、近づいたことをリモコン送信機に備え付けられたセンサーが認識し、指が近づいているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に内蔵されたスピーカを用い音声出力される。これにより聴覚にて判断が可能となる。

【0007】請求項5に係る発明はリモコン送信機において、感圧式のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、そのボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられたセンサーが認識し、押そうとしているボタンスイッチの情報をリモコン送信機に内蔵されたスピーカを用い音声出力される。これにより聴覚にて判断が可能となる。また指を強く押すことによりリモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信する。

【0008】請求項6に係る発明はリモコン送信機において、2段階の状態検出機能付のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、1段階目の状態になり、そのボタンスイッチの情報をリモコン送信機に備え付けられたセンサーが認識し、押そうとしているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に内蔵されたスピーカを用い音声出力される。これにより聴覚にて判断が可能となる。また指を強く押すことにより、2段階目の状態になり、リモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信する。

【0009】請求項7に係る発明はリモコン送信機において、ボタンスイッチに指を近づけることにより、近づいたことをリモコン送信機に備え付けられたセンサーが認識し、指が近づいているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機よりテレビジョン受信機本体に送信する。テレビジョン受信機本体はその情報を表示する。これにより視覚性・認識性を向上することができる。

【0010】請求項8に係る発明はリモコン送信機において、感圧式のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、そのボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機よりテレビジョン受信機本体に送信する。テレビジョン受信機本体はその情報を表示する。これにより視覚性・認識性を向上することができる。また指を強く押すことによりリモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信する。テレビジョン受信機本体は操作信号に応じた操作が成される。

【0011】請求項9に係る発明はリモコン送信機において、2段階の状態検出機能付のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、ボタンスイッチは1段階目の状態になり、そのボタンスイッチの担っている役割情報をリ

モコン送信機よりテレビジョン受信機本体に送信する。テレビジョン受信機本体はその情報を表示する。これにより視覚性・認識性を向上することができる。また指を強く押すことにより、ボタンスイッチは2段階目の状態になり、リモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信する。テレビジョン受信機本体は操作信号に応じた操作が成される。

【0012】請求項10に係る発明はリモコン送信機において、ボタンスイッチに指を近づけることにより、近づいたことをリモコン送信機に備え付けられたセンサーが認識し、指が近づいているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機よりテレビジョン受信機本体に送信され、テレビジョン受信機本体より音声出力される。これにより聴覚にて判断が可能となる。

【0013】請求項11に係る発明はリモコン送信機において、感圧式のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、そのボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機よりテレビジョン受信機本体に送信され、テレビジョン受信機本体より音声出力される。これにより聴覚にて判断が可能となる。また指を強く押すことによりリモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信し、テレビジョン受信機本体は操作信号に応じた操作が成される。

【0014】請求項12に係る発明はリモコン送信機において、2段階の状態検出機能付のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、ボタンスイッチは1段階目の状態になり、そのボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機よりテレビジョン受信機本体に送信され、テレビジョン受信機本体より音声出力される。これにより聴覚にて判断が可能となる。また指を強く押すことにより、ボタンスイッチは2段階目の状態になり、リモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信し、テレビジョン受信機本体は操作信号に応じた操作が成される。

【0015】以上のように、本発明ではボタンスイッチに指を近づけたり、ボタンスイッチを軽く押したりすることにより、そのボタンスイッチの担っている操作機能(役割)をわかりやすく提供する。

【0016】

【発明の実施の形態】図1は本発明の請求項1における実施例である。

【0017】センサ回路101はリモコン装置に指が近づくと検知し、マイコン102に信号を送る。マイコン102は、指が近づいたボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられた表示装置103に表示する。

【0018】図2は本発明の請求項2における実施例である。

【0019】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、ボタンスイッチの圧力検出回路201が検知

し、マイコン202に信号を送る。マイコン202は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられた表示装置203に表示する。

【0020】図3は本発明の請求項3における実施例である。

【0021】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、ボタンスイッチの2段階検出回路301が検知し、マイコン302に信号を送る。マイコン302は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられた表示装置303に表示する。

【0022】図4は本発明の請求項4における実施例である。

【0023】センサ回路401はリモコン送信機に指が近づくと検知し、マイコン402に信号を送る。マイコン402は指が近づいたボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられた音声出力装置403を通じて音声で出力する。

【0024】図5は本発明の請求項5における実施例である。

【0025】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、ボタンスイッチの圧力検出回路501が検知し、マイコン502に信号を送る。マイコン502は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられた音声出力装置503を通じて音声で出力する。

【0026】図6は本発明の請求項6における実施例である。

【0027】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、ボタンスイッチの2段階検出回路601が検知し、マイコン602に信号を送る。マイコン602は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられた音声出力装置603を通じて音声で出力する。

【0028】図7は本発明の請求項7における実施例である。

【0029】センサ回路701はリモコン送信機に指が近づくと検知し、信号がテレビジョン受信機本体に送信される。テレビジョン受信機のマイコン702は指が近づいているボタンスイッチの担っている役割情報をテレビジョン受信機の表示装置703に表示する。

【0030】図8は本発明の請求項8における実施例である。

【0031】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、圧力検出回路801が検知し、信号がテレビジョン受信機本体に送信される。テレビジョン受信機のマイコン802は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をテレビジョン受信機の表示装置803に表示する。

【0032】図9は本発明の請求項9における実施例である。

【0033】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、2段階検出回路901が検知し、信号がテレビジョン受信機本体に送信される。テレビジョン受信機のマイコン902は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をテレビジョン受信機の表示装置903に表示する。

【0034】図10は本発明の請求項10における実施例である。

【0035】センサ回路1001はリモコン送信機に指が近づくと検知し、信号がテレビジョン受信機本体に送信される。テレビジョン受信機のマイコン1002は指が近づいているボタンスイッチの担っている役割情報をテレビジョン受信機の音声出力装置1003を通じて音声で出力する。

【0036】図11は本発明の請求項11における実施例である。

【0037】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、圧力検出回路1101が検知し、信号がテレビジョン受信機本体に送信される。テレビジョン受信機のマイコン1102は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をテレビジョン受信機の音声出力装置1103を通じて音声で出力する。

【0038】図12は本発明の請求項12における実施例である。

【0039】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、2段階検出回路1201が検知し、信号がテレビ本体に送信される。テレビジョン受信機のマイコン1202は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をテレビジョン受信機の音声出力装置1203を通じて音声で出力する。

【0040】

【発明の効果】本発明によればリモコン送信機の利用者はリモコン送信機のボタンスイッチの担っている操作機能（役割）を理解することが容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】請求項1における1実施例の送信機の概略構成図

【図2】請求項2における1実施例の概略構成図

【図3】請求項3における1実施例の概略構成図

【図4】請求項4における1実施例の概略構成図

【図5】請求項5における1実施例の概略構成図

【図6】請求項6における1実施例の概略構成図

【図7】請求項7における1実施例の概略構成図

【図8】請求項8における1実施例の概略構成図

【図9】請求項9における1実施例の概略構成図

【図10】請求項10における1実施例の概略構成図

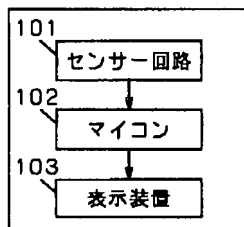
【図11】請求項11における1実施例の概略構成図

【図12】請求項12における1実施例の概略構成図

【符号の説明】

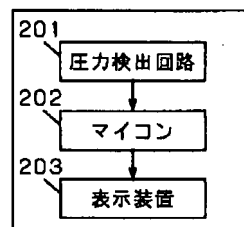
- | | | | |
|-----|---------|------|-----------------|
| 101 | センサー回路 | 701 | センサー回路 |
| 102 | マイコン | 702 | テレビジョン受信機マイコン |
| 103 | 表示装置 | 703 | テレビジョン受信機表示装置 |
| 201 | 圧力検出回路 | 801 | 圧力検出回路 |
| 202 | マイコン | 802 | テレビジョン受信機マイコン |
| 203 | 表示装置 | 803 | テレビジョン受信機表示装置 |
| 301 | 2段階検出回路 | 901 | 2段階検出回路 |
| 302 | マイコン | 902 | テレビジョン受信機マイコン |
| 303 | 表示装置 | 903 | テレビジョン受信機表示装置 |
| 401 | センサー回路 | 1001 | センサー回路 |
| 402 | マイコン | 1002 | テレビジョン受信機マイコン |
| 403 | 音声出力装置 | 1003 | テレビジョン受信機音声出力装置 |
| 501 | 圧力検出回路 | 1101 | 圧力検出回路 |
| 502 | マイコン | 1102 | テレビジョン受信機マイコン |
| 503 | 音声出力装置 | 1103 | テレビジョン受信機音声出力装置 |
| 601 | 2段階検出回路 | 1201 | 2段階検出回路 |
| 602 | マイコン | 1202 | テレビジョン受信機マイコン |
| 603 | 音声出力装置 | 1203 | テレビジョン受信機音声出力装置 |

【図1】



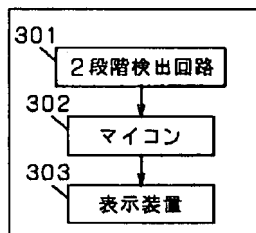
リモコン送信機

【図2】



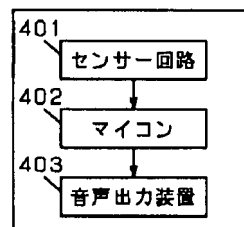
リモコン送信機

【図3】



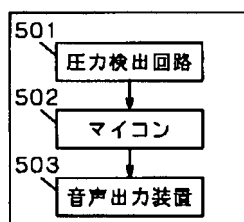
リモコン送信機

【図4】



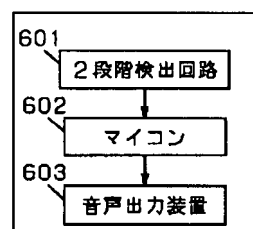
リモコン送信機

【図5】



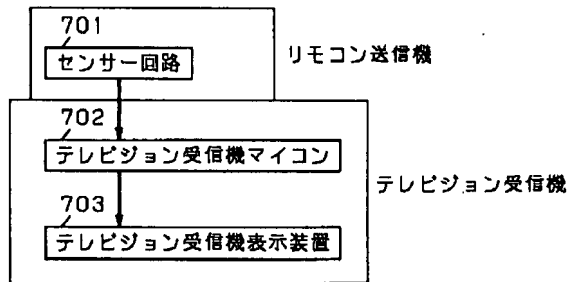
リモコン送信機

【図6】

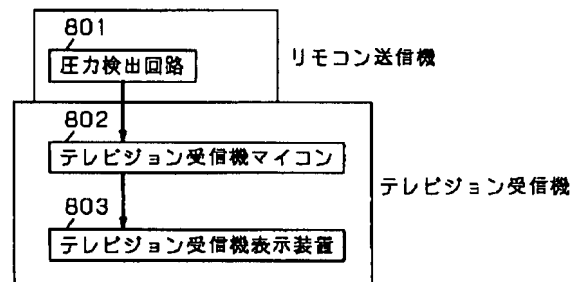


リモコン送信機

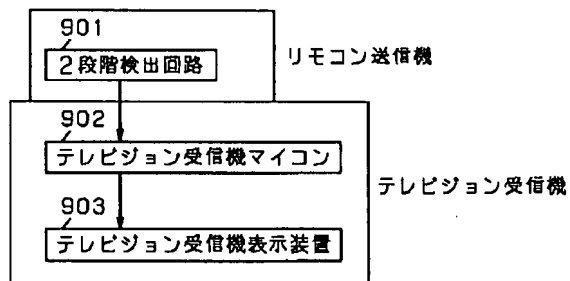
【図7】



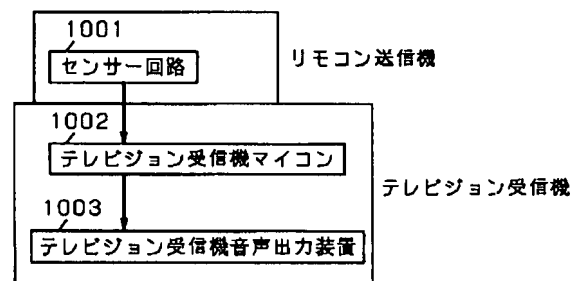
【図8】



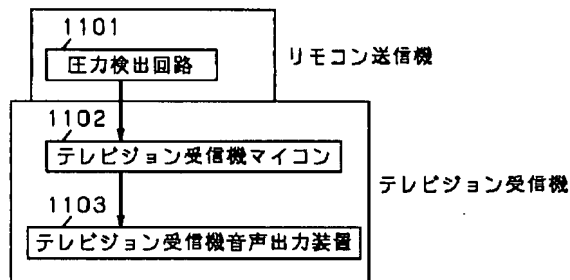
【図9】



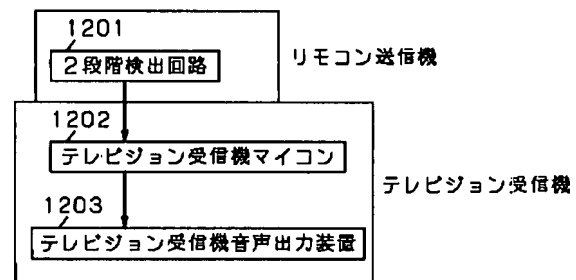
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H04N 5/445
5/60

識別記号

F I

H04N 5/60
G10L 3/00

テームト' (参考)

Z
Q

(7) 開2003-70082 (P2003-77/A)

Fターム(参考) 5C025 AA28 AA29 BA28 BA30 CA09
CA18 CB01 CB05 CB10 DA10
5C026 DA00
5C056 AA05 BA01 CA11 CA20 DA08
EA06 EA09
5D045 AB30
5K048 AA04 BA01 DC01 EB02 EB10
FB11 FB15 HA04 HA13

IDS REFERENCES



FOR

JP2003008158

Title:**BOARD, PRINTED BOARD, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR****Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive board wherein electronic components such as semiconductor chips can be mounted such as a board for mother board, to cope with needs for the enhancement of the electronic component mount density associated with further reduction in the sizes of electric appliances and the reliability of connection is enhanced. **SOLUTION:** The board 1 is partially provided on the surface thereof with resin 2 containing a silicone polymer. After the resin composition which forms the resin 2 containing the silicone polymer is cured, the coefficient of thermal expansion of the substrate is 50×10^{-6} / deg.C or below. Electronic components are mounted on the surface of the resin 2 containing the silicone polymer to obtain a printed circuit board.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-8158

(P2003-8158A)

(43) 公開日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
H 0 5 K 1/03	6 3 0	H 0 5 K 1/03	6 3 0 C 5 E 3 3 6
H 0 1 L 23/14		1/18	L 5 E 3 4 6
H 0 5 K 1/18		3/46	T
3/46		H 0 1 L 23/14	R

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-190564 (P2001-190564)

(22) 出願日 平成13年6月25日 (2001.6.25)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 馬場 日男

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高野 希

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 斑目 健

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

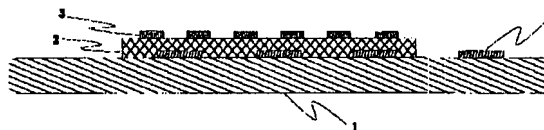
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板、プリント回路板及びそれらの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電機製品のさらなる小型化に伴う電子部品搭載密度の高度化要求に対応するため、マザーボード用基板等の安価な基板上に半導体チップなどの電子部品を搭載することが可能であり、かつ接続信頼性に優れる、基板を提供する。

【解決手段】 基板1の表面に部分的にシリコン重合体含有樹脂2を備える基板であり、シリコン重合体含有樹脂2を形成する樹脂組成物の硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である基板、このシリコン重合体含有樹脂2の表面に電子部品を搭載してなるプリント回路板。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板表面に部分的にシリコン重合体含有樹脂を備える基板であり、シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物の硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である基板。

【請求項2】基板に備えられたシリコン重合体含有樹脂の表面にも導体パターンを設けてなる請求項1に記載の基板。

【請求項3】基板表面に部分的にシリコン重合体含有樹脂を備える基板であり、基板に備えられたシリコン重合体含有樹脂の表面にも導体パターンを設けてなる基板。

【請求項4】シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物の硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上である請求項1～請求項3のいずれかに記載の基板。

【請求項5】シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物がシリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有する請求項1～4のいずれかに記載の基板。

【請求項6】シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物がシリコン重合体100重量部に対して無機充填剤を100～2000重量部含有する請求項5に記載の基板。

【請求項7】シリコン重合体として熱硬化性官能基含有シリコン重合体を含有する請求項5又は請求項6のいずれかに記載の基板。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載のシリコン重合体含有樹脂の表面に電子部品を搭載してなるプリント回路板。

【請求項9】電子部品が半導体チップである請求項8に記載のプリント回路板。

【請求項10】硬化物の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である樹脂組成物をワニス化し、基板表面に部分的にこの樹脂ワニスを塗布することを特徴とする基板の製造方法。

【請求項11】熱硬化性シリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有する樹脂組成物をワニス化し、基板表面に部分的にこの樹脂ワニスを塗布することを特徴とする基板の製造方法。

【請求項12】硬化物の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である樹脂組成物を用いてなる樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付けることを特徴とする基板の製造方法。

【請求項13】熱硬化性シリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有する樹脂組成物を用いてなる樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付けることを特徴とする基板の製造方法。

【請求項14】請求項10～請求項13のいずれかに記載の製造方法で製造された基板の、部分的に設けられた樹脂の表面に、さらに回路を形成することを特徴とする基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板、プリント回路板及びそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達に伴い電子部品の搭載密度が高くなり、CSPと呼ばれるような半導体チップサイズとほぼ同等なサイズを有する半導体パッケージや、半導体のベアチップ実装など新しい形式の電子部品実装方法が採用され始めている。

【0003】一般に、半導体チップをフェイスダウンボンディング方式により直接基板に実装する方法として、半導体チップの電極部分にはんだバンプを形成し基板にはんだ接続するフリップチップ方式や、半導体チップに設けた突起電極に導電性接着剤を塗布し実装用基板電極に接着する接続方法が知られている。

【0004】また、半導体チップや電子部品と基板とを機械的な電極接続により電気的に接続する方法として、導電粒子を分散させた異方導電性接着剤がある。この異方導電性接着剤は、接着フィルムを電子部品と電極や回路の間に設け、加圧または加熱加圧手段を構じることによって、両者の電極同士が電気的に接続されると共に、隣接電極間の絶縁性を付与して、電子部品と回路とが接着固定されるものである。この機械的な電極接続による実装方法は、現在ガラス基板で適用されているほか、汎用性の高いガラスクロス補強樹脂製の配線板に適用する検討が進められている。

【0005】さらに、半導体チップ等の電子部品と実装用基板とを機械的な電極接続により電気的に接続する方法として、半導体チップの電極に金バンプを形成し、基板側の金電極と機械的に接触させると共に熱硬化性もしくは光硬化性接着剤により保持固定化する方法も提案されている。

【0006】半導体素子をはじめとする各種電子部品を搭載した実装基板として最も重要な特性の一つとして接続信頼性がある。この接続信頼性を低下させる原因として、熱膨張係数の異なる各種材料を用いていることから生じる熱応力が挙げられる。これは、半導体チップの熱膨張係数と配線板の熱膨張係数との差が大きいことから熱衝撃に対して熱ひずみが発生し、その熱ひずみによって熱応力が発生するものである。従来のQFPやSOP等のリードフレームを有する半導体パッケージを実装した基板では、リードフレームの部分で熱応力を吸収し信頼性を保っていた。しかし、ベアチップ実装では、はんだボールを用いて半導体チップの電極と配線板の配線パッドを接続する方式やバンプと呼ばれる小突起を作製して導電ペーストで接続する方式を取っており、熱応力がこの接続部に集中して接続信頼性を低下させていた。このため、一般には、半導体チップとインターポーザとの熱膨張率差から生じる熱応力を低減するようなエラスト

マなどの接着部材を介して、インターポーザと呼ばれる配線基板上に半導体チップを搭載した半導体パッケージとし、これを基板に実装する方法が採られているが、プリント回路板の更なる高密度化要求に対応する電子部品の基板への実装方法とそれを可能にする材料が待望されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】マザーボード用基板として従来使用されている紙補強フェノール樹脂製配線板やガラスクロス補強樹脂製配線板に直接半導体チップなどの電子部品を搭載した場合、材料の熱膨張率の差から、電子部品と配線板の回路部との間で接続不良を発生する。この熱応力を分散させるためにアンダーフィルと呼ばれる樹脂をチップと配線板の間に注入させることが有効であることがわかっているが、実装工程を増やし、コストアップを招く原因となる。従来のワイヤボンディングを用いて半導体チップの電極と配線板の配線パッドを接続する方式もあるが、ワイヤを保護するために封止材樹脂を被覆せねばならずやはり実装工程を増やす。

【0008】また、マザーボード用基板等の補強材を含む基板は、基板表面に補強材に由来する凹凸を有しているため、チップと接続する微細な配線を形成することが困難であった。形成された接続用電極の表面に凹凸を有する一方、電子部品の接続電極（バンパ等）には、製造時の高さのばらつきがあることから、これらを接続する場合、接続電極及び配線板表面の高さにばらつきが生じて接続信頼性が低下するという課題があった。

【0009】本発明は、電機製品のさらなる小型化に伴う電子部品搭載密度の高度化要求に対応するため、マザーボード用基板等の安価な基板上に半導体チップなどの電子部品を搭載することが可能であり、かつ接続信頼性に優れる、基板を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下に記載の各事項に関する。

(1) 基板表面に部分的にシリコン重合体含有樹脂を備える基板であり、シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物の硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である基板。

(2) 基板に備えられたシリコン重合体含有樹脂の表面にも導体パターンを設けてなる(1)に記載の基板。

(3) 基板表面に部分的にシリコン重合体含有樹脂を備える基板であり、基板に備えられたシリコン重合体含有樹脂の表面にも導体パターンを設けてなる基板。

(4) シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物の硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上である

(1)～(3)のいずれかに記載の基板。

(5) シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物がシリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有す

る(1)～(4)のいずれかに記載の基板。

(6) シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物がシリコン重合体100重量部に対して無機充填剤を100～2000重量部含有する(5)に記載の基板。

(7) シリコン重合体として熱硬化性官能基含有シリコン重合体を含有する(5)又は(6)のいずれかに記載の基板。

(8) (1)～(7)のいずれかに記載のシリコン重合体含有樹脂の表面に電子部品を搭載してなるプリント回路板。

(9) 電子部品が半導体チップである(8)に記載のプリント回路板。

(10) 硬化物の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である樹脂組成物をワニス化し、基板表面に部分的にこの樹脂ワニスを塗布することを特徴とする基板の製造方法。

(11) 熱硬化性シリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有する樹脂組成物をワニス化し、基板表面に部分的にこの樹脂ワニスを塗布することを特徴とする基板の製造方法。

(12) 硬化物の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である樹脂組成物を用いてなる樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付けることを特徴とする基板の製造方法。

(13) 熱硬化性シリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有する樹脂組成物を用いてなる樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付けることを特徴とする基板の製造方法。

(14) (10)～(13)のいずれかに記載の製造方法で製造された基板の、部分的に設けられた樹脂の表面に、さらに回路を形成することを特徴とする基板の製造方法。

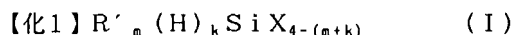
【0011】

【発明の実施の形態】本発明の基板はシリコン重合体含有樹脂を部分的に備えることによって、基板の特定の箇所に、低熱膨張性、応力緩和性、表面平坦性などのシリコン重合体含有樹脂が有する性質を付与することができる。なお、部分的に備えるとは、基板表面上の特定の箇所に樹脂が積層されていることをいう。特定の箇所としては、例えば部品を表面実装する箇所が挙げられる。本発明における基板のシリコン重合体含有樹脂上に部品を実装すると、基板表面に部分的に備えられるシリコン重合体含有樹脂は、基板と部品との間の熱応力を緩和することができる。十分な応力緩和能を発現するために、シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂硬化物の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下となる樹脂組成物を用いて作製する必要がある。接続信頼性の観点から、熱膨張係数は $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが特に好

ましい。電子部品が半導体チップなどの場合は接続信頼性の観点から、熱膨張係数が小さいほど好ましいが、 $3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上で十分であり、シリコン重合体含有樹脂の接着性等、他の特性とのバランスを考慮すると $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物の例としては、熱硬化性官能基含有シリコン重合体（以下、熱硬化性シリコン重合体と記載する。）とその硬化剤及び無機充填剤を含有してなるシリコン重合体組成物が挙げられる。熱硬化性シリコン重合体とその硬化剤及び無機充填剤を含有してなるシリコン重合体組成物を用いることによって、電子部品に合わせて樹脂の硬化後の熱膨張係数を調整することができる。

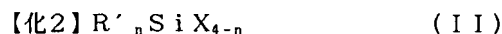
【0012】一般には、樹脂に無機充填剤を配合することにより、熱膨張率を低減し、耐熱性などの配線基板用材料に求められるような諸特性を向上させることができるが、無機充填剤が多すぎると硬化物の引っ張り強さが減少して、低応力性が失われることが知られている。シリコン重合体の低熱膨張率と低応力性を高いレベルで両立することは困難であった。本発明は、また、この問題を解決し、優れた低応力性と低熱膨張率を兼ね備えたシリコン重合体組成物を用いて作製されるシリコン重合体含有樹脂を有する基板を提供するものである。硬化後の熱膨張係数が $5.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下で、引張試験での伸びが1.0%以上である樹脂組成物を使用することで、優れた低応力性と低熱膨張率を達成するシリコン重合体含有樹脂を備えた基板を作製することができる。伸びは2.0%以上であることが特に好ましい。低熱膨張率と低応力性を兼ね備えたシリコン重合体組成物の具体例としては、熱硬化性シリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有してなるシリコン重合体組成物が挙げられる。

【0013】ここで、熱硬化性シリコン重合体は、一般式(I)



（式中Xは、加水分解してOH基を生成する基であり、例えば、塩素、臭素等のハロゲン又は-ORを示し、ここで、Rは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキルカルボニル基を示す。R'は、非反応性の基であり、例えば、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基等のアリアル基、kは1又は2、mは0又は1、m+kは1又は2を意味する）で表されるシラン化合物とヒドロシリル化反応剤とを反応させて得ることができる。一般式(I)のシラン化合物は加水分解、重縮合によってSi-H基含有シリコン重合体とされ、ヒドロシリル化反応剤をSi-H基含有シリコン重合体のSi-H基との間でヒドロシリル化反応させて、熱硬化性官能基が導入されたシリコン重合体を得られる。

【0014】一般式(I)のSi-H基含有シラン化合物に一般式(II)



（式中R'及びXは一般式(I)に同じであり、nは0～2の整数を意味する。）で表されるアルコキシシラン化合物を併用することができる。

【0015】前記一般式(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物は、具体的には

【化3】 $HCH_3Si(OCH_3)_2$ 、 $HC_2H_5Si(OCH_3)_2$ 、 $H_3CH_7Si(OCH_3)_2$ 、 $HC_4H_9Si(OCH_3)_2$ 、 $HCH_3Si(OC_2H_5)_2$ 、 $HC_2H_5Si(OC_2H_5)_2$ 、 $HC_3H_7Si(OC_2H_5)_2$ 、 $HC_4H_9Si(OC_2H_5)_2$ 、 $HCH_3Si(OC_3H_7)_2$ 、 $H_3C_2H_5Si(OC_3H_7)_2$ 、 $HC_3H_7Si(OC_3H_7)_2$ 、 $HC_4H_9Si(OC_3H_7)_2$ 、 $HCH_3Si(OC_4H_9)_2$ 、 $HC_2H_5Si(OC_4H_9)_2$ 、 $HC_3H_7Si(OC_4H_9)_2$ 、 $HC_4H_9Si(OC_4H_9)_2$ 、等のアルキルジアルコキシシラン

【0016】

【化4】 $H_2Si(OCH_3)_2$ 、 $H_2Si(OC_2H_5)_2$ 、 $H_2Si(OC_3H_7)_2$ 、 $H_2Si(OC_4H_9)_2$ 、等のジアルコキシシラン

【0017】

【化5】 $HPhSi(OCH_3)_2$ 、 $HPhSi(OC_2H_5)_2$ 、 $HPhSi(OC_3H_7)_2$ 、 $HPhSi(OC_4H_9)_2$ 、（ただし、Phはフェニル基を示す。以下同様）等のフェニルジアルコキシシラン

【0018】

【化6】 $H_2Si(OCH_3)_2$ 、 $H_2Si(OC_2H_5)_2$ 、 $H_2Si(OC_3H_7)_2$ 、 $H_2Si(OC_4H_9)_2$ 、等のジアルコキシシランなどの2官能性シラン化合物（以下、シラン化合物における官能性とは、縮合反応性の官能基を有することを意味する。）

【0019】

【化7】 $HSi(OCH_3)_3$ 、 $HSi(OC_2H_5)_3$ 、 $HSi(OC_3H_7)_3$ 、 $HSi(OC_4H_9)_3$ 、等のトリアルコキシシランなどの3官能性シラン化合物などがある。

【0020】一般式(II)で表されるシラン化合物は、具体的には、

【化8】 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OC_3H_7)_4$ 、 $Si(OC_4H_9)_4$ 等のテトラアルコキシシランなどの4官能性シラン化合物、

【0021】

【化9】 $H_3CSi(OCH_3)_3$ 、 $H_5C_2Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_7C_3Si(OCH_3)_3$ 、 $H_9C_4Si(OCH_3)_3$ 、 $H_3CSi(OC_2H_5)_3$ 、 $H_5C_2Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_7C_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_9C_4Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_3CSi(OC_3H_7)_3$ 、 $H_5C_2Si(OC_3H_7)_3$ 、 $H_7C_3Si(OC_3H_7)_3$ 、 $H_9C_4Si(OC_3H_7)_3$ 、 $H_3CSi(OC_4H_9)_3$ 、 $H_5C_2Si(OC_4H_9)_3$ 、 $H_7C_3Si(OC_4H_9)_3$ 、 $H_9C_4Si(OC_4H_9)_3$ 、

H₉)₃、等のモノアルキルトリアルコキシシラン、

【0022】

【化10】PhSi(OCH₃)₃、PhSi(OC₂H₅)₃、PhSi(OC₃H₇)₃、PhSi(OC₄H₉)₃ (ただし、Phはフェニル基を示す。以下同様) 等のフェニルトリアルコキシシラン、

【0023】

【化11】(H₃CCOO)₃SiCH₃、(H₃CCOO)₃SiC₂H₅、(H₃CCOO)₃SiC₃H₇、(H₃CCOO)₃SiC₄H₉等のモノアルキルトリアルシロキシシラン

【0024】

【化12】Cl₃SiCH₃、Cl₃SiC₂H₅、Cl₃SiC₃H₇、Cl₃SiC₄H₉Br₃SiCH₃、Br₃SiC₂H₅、Br₃SiC₃H₇、Br₃SiC₄H₉等のモノアルキルトリハロゲノシランなどの3官能性シラン化合物、

【0025】

【化13】(H₃C)₂Si(OCH₃)₂、(H₅C₂)₂Si(OCH₃)₂、(H₇C₃)₂Si(OCH₃)₂、(H₉C₄)₂Si(OCH₃)₂、(H₃C)₂Si(OC₂H₅)₂、(H₅C₂)₂Si(OC₂H₅)₂、(H₇C₃)₂Si(OC₂H₅)₂、(H₉C₄)₂Si(OC₂H₅)₂、(H₃C)₂Si(OC₃H₇)₂、(H₅C₂)₂Si(OC₃H₇)₂、(H₇C₃)₂Si(OC₃H₇)₂、(H₉C₄)₂Si(OC₃H₇)₂、(H₃C)₂Si(OC₄H₉)₂、(H₅C₂)₂Si(OC₄H₉)₂、(H₇C₃)₂Si(OC₄H₉)₂、(H₉C₄)₂Si(OC₄H₉)₂等のジアルキルジアルコキシシラン、

【0026】

【化14】Ph₂Si(OCH₃)₂、Ph₂Si(OC₂H₅)₂等のジフェニルジアルコキシシラン、

【0027】

【化15】(H₃CCOO)₂Si(CH₃)₂、(H₃CCOO)₂Si(C₂H₅)₂、(H₃CCOO)₂Si(C₃H₇)₂、(H₃CCOO)₂Si(C₄H₉)₂等のジアルキルジアシロキシシラン、

【0028】

【化16】Cl₂Si(CH₃)₂、Cl₂Si(C₂H₅)₂、Cl₂Si(C₃H₇)₂、Cl₂Si(C₄H₉)₂、Br₂Si(CH₃)₂、Br₂Si(C₂H₅)₂、Br₂Si(C₃H₇)₂、Br₂Si(C₄H₉)₂等のアルキルジハロゲノシランなどの2官能性シラン化合物がある。

【0029】熱硬化性シリコーン重合体を製造する際には、前記一般式(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物は必須成分として使用される。また、前記一般式(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物と一般式(II)で表されるシラン化合物のうち、3官能性シラン化合物又は4官能性アルコキシシラン化合物が必須成分として用いられ、一般式(II)で表されるシラン化

合物のうち、2官能性アルコキシシラン化合物は任意成分とされる。特に、4官能性シラン化合物としてはテトラアルコキシシランが好ましく、3官能性シラン化合物としてはモノアルキルトリアルコキシシラン又はトリアルコキシシランが好ましく、2官能性シラン化合物としてはジアルキルジアルコキシシラン又はアルキルジアルコキシシランが好ましい。

【0030】熱硬化性シリコーン重合体の製造方法はシラン化合物の総量に対して、Si-H基含有アルコキシシラン化合物35モル%以上配合するものであり、シラン化合物の総量に対して、一般式(I)で表されるSi-H基含有アルコキシシラン化合物35~100モル%(より好ましくは35~85モル%)及び一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物0~65モル%(15~65モル%)の割合で使用されることが好ましい。

【0031】前記熱硬化性シリコーン重合体は三次元架橋しており、一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物のうち15~100モル%が4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物であることが好ましく、20~100モル%が4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物であることがより好ましい。すなわち一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物のうち2官能性シラン化合物は、0~85モル%であることが好ましく、より好ましくは0~80モル%の割合で使用される。

【0032】特に好ましくは、一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物のうち4官能性シラン化合物が15~100モル%、より好ましくは20~100モル%、3官能性シラン化合物が0~85モル%、より好ましくは0~80モル%及び2官能性シラン化合物が0~85モル%、より好ましくは0~80モル%の割合で使用される。2官能性シラン化合物が85モル%を超えると、シリコーン重合体の鎖が長くなり、メチル基等の疎水性基の配向等により無機材料表面に横向きとなる可能性が高く、リジットな層を形成しやすいため、低応力化が難しくなる。

【0033】前記熱硬化性シリコーン重合体は、前記した一般式(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物と一般式(II)で表されるシラン化合物を加水分解・重縮合させ、さらにヒドロシリル化反応して製造されるが、このとき、加水分解・重縮合触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、フッ酸等の無機酸、シュウ酸、マレイン酸、スルホン酸、ギ酸等の有機酸を使用することが好ましく、アンモニア、トリメチルアンモニウムなどの塩基性触媒を用いることもできる。これら加水分解・重縮合触媒は、一般式(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物と一般式(II)で表されるシラン化合物の量に応じて適量用いられるが、好適には一般式

(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物と一般式

(I I) で表されるシラン化合物1モルに対し0.001~1.0モルの範囲で用いられる。ヒドロシリル化触媒としては、白金、パラジウム、ロジウム系の遷移金属化合物を用いることができ、特に塩化白金酸等の白金化合物を使用することが好ましく、過酸化亜鉛、過酸化カルシウム、過酸化水素、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ストロンチウム、過酸化ナトリウム、過酸化鉛、過酸化バリウム等の過氧化物、また、3級アミン、ホスフィンを用いることもできる。これらヒドロシリル化触媒は、一般式(I)で表されるSi-H基含有アルコキシシラン化合物のSi-H基1モルに対し、好ましくは0.0000001~0.0001モルの範囲で用いられる。

【0034】ヒドロシリル化反応剤は、ビニル基等のヒドロシリル化反応のための二重結合と、有機化合物と反応(硬化)する際に作用するエポキシ基やアミノ基等の官能基とを有しているものである。ここで、反応(硬化)する際に作用する官能基とは、硬化剤又は架橋剤と反応する反応性有機基、自硬化反応する反応性有機基、無機充填剤の分散性、耐熱性向上のための有機基、水酸基と反応する基等である。(本発明において、これら官能基を、熱硬化性官能基と記載する。)具体例としては、エポキシ基を有するヒドロシリル化反応剤としてアリルグリシジルエーテル等を用いることができ、また、アミノ基を有するヒドロシリル化反応剤としてアリルアミン、塩酸アリルアミン、アミノエチルアクリレート等のアミノアルキルアクリレート、アミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルメタクリレートなどを用いることができる。これらヒドロシリル化反応剤は、一般式(I)で表されるSi-H基含有アルコキシシラン化合物1モルに対し、0.1~2モルの範囲とすることが好ましく、特に0.2~1.5モルが好ましい。

【0035】また、上記の加水分解・重縮合、ヒドロシリル化反応は、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、ブチロニトリルなどのニトリル系溶剤等の溶剤中で行うことが好ましい。これら溶剤は単独で用いてもよく、数種類を併用した混合溶剤を用いることもできる。また、この反応に際して、水が存在させられる。水の量も適宜決められるが、多すぎる場合には塗布液の保存安定性が低下するなどの問題があるので、水の量は、前記シラン化合物の総量1モルに対して0~5モルの範囲とすることが好ましく、特に、0.5~4モルが好ましい。

【0036】熱硬化性シリコーン重合体の製造は、上記の条件、配合を調整してゲル化しないように行われる。

【0037】熱硬化性シリコーン重合体は、上記の反応溶媒と同じ溶媒に溶解して使用することが作業性の点で好ましい。このためには、上記の反応生成溶液をそのまま使用してもよく、反応生成溶液から熱硬化性シリコーン重合体を分離し、改めて上記溶媒に溶解してもよい。

【0038】前記熱硬化性シリコーン重合体は、完全硬化又はゲル化していないが、3次元架橋しているものであり、本発明におけるシリコーン重合体の3次元架橋は、例えば、反応溶媒に溶解する程度に制御される。このために、熱硬化性シリコーン重合体の製造、保管及び使用に際し、温度は、常温以上200℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。

【0039】前記熱硬化性シリコーン重合体は、Si-H基含有シリコーン重合体を中間生成物として作成することができる。このSi-H基含有シリコーン重合体のSi-H基はSi-H基含有2官能性シロキサン単位($\text{HR}'\text{SiO}_{2/2}$)又は($\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$) (式中、R'は前記の通りであり、シリコーン重合体中のR'基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。以下同様)又はSi-H基含有3官能性シロキサン単位($\text{HSiO}_{3/2}$)によって導入されている。また、Si-H基含有シリコーン重合体は、Si-H基含有3官能性シロキサン単位($\text{HSiO}_{3/2}$)、3官能性シロキサン単位($\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$)又は4官能性シロキサン単位($\text{SiO}_{4/2}$) (式中、R'は有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい)を含有し、Si-H基含有2官能性シロキサン単位($\text{HR}'\text{SiO}_{2/2}$)又は($\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$)及び2官能性シロキサン単位($\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$)を任意成分とするものである。

【0040】熱硬化性シリコーン重合体は、重合度が7000以下で3次元架橋しているものであることが好ましい。さらに好ましい重合度は4000以下であり、特に好ましい重合度は2000以下である。このシリコーン重合体の側鎖及び末端には、Si-H基に対するヒドロシリル化反応によって導入された熱硬化性官能基が存在する。ここで、熱硬化性シリコーン重合体の重合度は、その重合体の分子量(低重合度の場合)又はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレン若しくはポリエチレングリコールの検量線を利用して測定した数平均分子量から算出したものである。

【0041】なお、熱硬化性シリコーン重合体を作製する際には、前記の様にSi-H基含有シリコーン重合体を製造してからヒドロシリル化反応剤を添加してヒドロシリル化反応を行ってもよく、また、ヒドロシリル化反応剤を前記シラン化合物と同時に配合し、シラン化合物の加水分解・重縮合と同時に又はその途中でヒドロシリル化反応を行ってもよい。

【0042】上記の熱硬化性シリコーン重合体を含有した樹脂組成物には、無機充填剤を多量に配合するこ

とができる。無機充填剤としては、その種類は特に制約はなく、例えば、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン、マイカ、炭酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、シリカ、ガラス短繊維、ホウ酸アルミニウムウィスカや炭化ケイ素ウィスカ等の各種ウィスカ等が用いられる。また、これらを数種類併用しても良い。無機充填剤の形状、粒径については特に制限はなく、通常用いられている粒径0.001~50 μ mのものを本発明においても用いることができ、好ましくは0.01~10 μ mのものが好適に用いられる。これら無機充填剤の配合量は、熱硬化性シリコン重合体100重量部に対して100~2000重量部が好ましく、300~1500重量部が特に好ましい。硬化後の樹脂の熱膨張係数を無機充填剤の配合量が少なすぎると熱膨張係数が大きくなる傾向があり、無機充填剤が多すぎるとフィルム化が困難になる傾向がある。

【0043】前記熱硬化性シリコン重合体を含有する樹脂組成物の硬化剤は、熱硬化性シリコン重合体の熱硬化性官能基と反応（硬化）する化合物であればよく、特に制限はない。例えば熱硬化性官能基がエポキシ基の場合には、アミン系硬化剤やフェノール系硬化剤などの一般にエポキシ樹脂用硬化剤として用いられるものを利用することができる。エポキシ樹脂用硬化剤としては多官能フェノール化合物が好ましい。多官能フェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、カテコール等の多価フェノールがあり、また、これらの多価フェノール、フェノール、クレゾール等の一価のフェノール化合物とホルムアルデヒドを反応させて得られるノボラック樹脂などがある。多官能フェノール化合物は臭素等のハロゲンで置換されていてもよい。硬化剤の使用量は、シリコン重合体の熱硬化性官能基1当量に対して、0.2~1.5当量使用することが好ましく、0.5~1.2当量使用することが特に好ましい。硬化物と金属との接着性を向上させるためにはエポキシ樹脂用硬化剤にアミン化合物を含むことが好ましく、また、硬化剤が過剰に含まれていることが好ましい。このアミン化合物は接着性補強剤として作用するものであり、具体例については後に記載する。耐熱性などの他の特性と接着性とのバランスを考慮すると、アミン化合物を含む硬化剤をシリコン重合体の熱硬化性官能基1当量に対して1.0~1.5当量用いることが好ましく、熱硬化性官能基1当量に対して1.0~1.2当量用いることが特に好ましい。

【0044】また、硬化剤とともに硬化促進剤を加えてもよい。例えば熱硬化性官能基がエポキシ基の場合には、イミダゾール化合物などが一般に使用されており、本発明においてもこれを用いることができる。硬化促進剤として用いられるイミダゾール化合物の具体例としてはイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル

4-メチルイミダゾール2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン等が挙げられる。硬化促進剤の十分な効果を得るためには、シリコン重合体100重量部に対して0.01重量部以上使用することが好ましく、熱膨張率や伸び等の観点から10重量部以下が好ましい。

【0045】熱硬化性シリコン重合体を含有する樹脂組成物には必要に応じて両末端シリル基変性エラストマを加えることができる。樹脂組成物に両末端シリル基変性エラストマを加えることで樹脂硬化物の破断応力が大きくなり、取り扱い性が向上する。本発明における両末端シリル基変性エラストマとは、重量平均分子量が3000~10万程度の長鎖状エラストマであり、主鎖の両末端にアルコキシシリル基を有する。エラストマの主鎖については特に制限はなく、ポリイソブチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリプロピレンオキシドなどのポリエーテル、ブタジエンゴム又はアクリルゴム等の主鎖骨格を有するエラストマが利用できる。アルコキシシリル基はSi元素に1~3個のアルコキシ基が結合したものでよく、Si元素に結合したアルコキシ基の炭素数は1~4であることが好ましい。両末端シリル基変性エラストマとしては、例えばSAT200（両末端シリル基変性ポリエーテル、鐘淵化学工業株式会社製商品名）、EP103S、EP303S（両末端シリル基変性ポリイソブチレン、鐘淵化学工業株式会社製商品名）等を用いることができる。両末端シリル基変性エラストマの配合量は、シリコン重合体100重量部に対して0.1~30重量部であることが好ましい。0.1重量部未満では配合することによる効果が現れにくく、30重量部を越えると熱膨張率が大きくなる傾向がある。

【0046】シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物には、前記熱硬化性シリコン重合体に換えて、熱硬化性シリコン重合体とエポキシ基を持つシリコンオイル（本発明において、エポキシ変性シリコンオイルと記載する）とを併用することもできる。例えば、本発明の熱硬化性シリコン重合体100重量部に換えて、本発明の熱硬化性シリコン重合体50重量部とエポキシ変性シリコンオイル50重量部を併用することができる。熱硬化性シリコン重合体とエポキシ変性シリコンオイルの合計100重量部中に熱硬化性シリコン重合体が0.1重量部以上含まれていることが好ま

しく、熱膨張率、伸び、破断応力の観点から、熱硬化性シリコーン重合体が5重量部以上含まれていることが特に好ましい。熱硬化性シリコーン重合体が0.1重量部未満の場合は無機充填剤の分散性が低下する傾向がある。熱硬化性シリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルの配合比は熱膨張係数と伸びの値から、目的に応じて決めることができる。すなわち、熱硬化性シリコーン重合体の配合比が大きいほど熱膨張係数が小さくなり、エポキシ変性シリコーンオイルの配合比を増やすことで伸びの値を大きくすることができる。ここで、エポキシ変性シリコーンオイルとは側鎖にエポキシ基を含む官能基を有する鎖状ポリシロキサン化合物であり、25℃における粘度が $10^{-2} \sim 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にあるものである。なお、本発明における粘度は東京計器(株)製EMD型粘度計を用いて、25℃で測定した。エポキシ変性シリコーンオイルのエポキシ当量は150～5000であることが好ましく、300～1000であることが特に好ましい。

【0047】熱硬化性シリコーン重合体に換えて熱硬化性官能基を含まないシリコーン重合体(本発明において、非熱硬化性シリコーン重合体と記載する。)とエポキシ変性シリコーンオイルを併用することもできる。また、非熱硬化性シリコーン重合体と熱硬化性シリコーン重合体を併用してもよい。非熱硬化性シリコーン重合体を用いる場合には、非熱硬化性シリコーン重合体の配合量は、エポキシ変性シリコーンオイルとシリコーン重合体の合計100重量部に対して30重量部以下であることが好ましい。非熱硬化性シリコーン重合体が30重量部を越える場合は樹脂硬化物の伸びの値が低下する傾向がある。

【0048】ここで、非熱硬化性シリコーン重合体とは、2官能性シロキサン単位($\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$)、3官能性シロキサン単位($\text{RSiO}_{3/2}$) (式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。)及び4官能性シロキサン単位($\text{SiO}_{4/2}$)から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するものである。重合度は2～7000が好ましく、さらに好ましい重合度は2～100、特に好ましい重合度は2～70である。前記Rとしては、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基等の芳香族基などがある。水酸基と反応する官能基としては、シラノール基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のアシルオキシ基、塩素等の臭素以外のハロゲン等がある。

【0049】このような非熱硬化性シリコーン重合体は、前記一般式(II)で表されるシラン化合物を加水分解、重縮合させて得ることができ、例えば、前記の4官能性シラン化合物、3官能性シラン化合物、2官能性シラン化合物などを用いて合成される。非熱硬化性シリ

コーン重合体の合成に用いられる前記一般式(II)で表されるシラン化合物としては、4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物が必須成分として用いられ、2官能性シラン化合物は必要に応じて適宜使用される。特に、4官能性シラン化合物としてはテトラアルコキシシランが好ましく、3官能性シラン化合物としてはモノアルキルトリアルコキシシランが好ましく、2官能性シラン化合物としてはジアルキルジアルコキシシランが好ましい。シラン化合物の使用割合は、好ましくは、4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物15～100モル%及び2官能性シラン化合物を0～85モル%が好ましく、4官能性シラン化合物または3官能性シラン化合物の1種以上を20～100モル%及び2官能性シラン化合物を0～80モル%がより好ましい。また、特に、4官能性シラン化合物を15～100モル%、3官能性シラン化合物0～85モル%及び2官能性シラン化合物0～85モル%の割合で使用することが好ましく、4官能性シラン化合物を20～100モル%、3官能性シラン化合物を0～80モル%と、2官能性シラン化合物を0～80モル%の割合で使用することがより好ましい。加水分解・重縮合反応の触媒及び溶剤は熱硬化性シリコーン重合体を製造する際の加水分解・重縮合反応と同様のものを適用することができる。非熱硬化性シリコーン重合体の製造は条件、配合を調整してゲル化しないように行われる。非熱硬化性シリコーン重合体は、完全硬化又はゲル化していないが、3次元架橋しているものであり、3次元架橋は、例えば、反応溶媒に溶解する程度に制御される。このために、非熱硬化性シリコーン重合体の製造、保管及び使用に際し、温度は、常温以上200℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。

【0050】熱硬化性シリコーン重合体又は非熱硬化性シリコーン重合体と、エポキシ変性シリコーンオイルとを併用する場合において、シリコーン重合体成分として非熱硬化性シリコーン重合体のみを用いた場合と比較し、熱硬化性シリコーン重合体を含む場合は熱膨張率、伸び、破断応力の観点から好ましく、シリコーン重合体成分として熱硬化性シリコーン重合体のみを用いることが特に好ましい。

【0051】シリコーン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物には、金属箔との接着性を高め、樹脂硬化物と金属箔との引き剥がし強度を高めるために、必要に応じて接着性補強材を加えることができる。接着性補強材としてはアミノ基や水酸基などの反応性官能基を複数持つ化合物を用いることができ、反応性官能基を複数持つアミン化合物が好ましい。反応性官能基を複数持つアミン化合物としては、例えば、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル等の分子内に複数のアミノ基を持つ化合物やジシアンジアミドなどの、分子内に

複数の活性N-H基を有する化合物、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノフェノール等の分子内にアミノ基と水酸基を併せ持つ化合物などを用いることができる。接着性補強材の配合量はシリコン重合体100重量部に対して0.01~9重量部であることが好ましく、0.1~6重量部であることが特に好ましい。0.01重量部未満の場合は配合による効果が現れにくく、また、9重量部を越える場合は、硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

【0052】前記樹脂組成物は、溶剤に溶解ないし分散させて樹脂ワニスとし、印刷などによってこの樹脂ワニスからなる樹脂層を基板表面に部分的に設けて、乾燥させ、本発明の基板を作製することができる。なお、ここでの乾燥とは、溶剤が除去され、室温での流動性がなくなることをいう。

【0053】ワニス化の溶剤は、シリコン重合体の合成に続いて、樹脂組成物の調整を行う場合、シリコン重合体の合成に用いた溶剤と同じものを使用することが作業効率の観点から好ましい。溶剤としては、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、N、N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、ブチロニトリルなどのニトリル系溶剤等が好ましく使用される。また、これら溶剤の数種類を併用した混合溶剤を用いることもできる。

【0054】基板表面に部分的に樹脂ワニスを用いてなる樹脂層を設ける方法の例として、スクリーン印刷等の印刷が挙げられる。スクリーン印刷による場合は樹脂ワニスの粘度を10~200Pa・s(EMD型粘度計、25℃)に調整することが好ましく、15~100Pa・sに調整することが特に好ましい。溶剤の量によって濃度を変えて樹脂ワニスの粘度を調整することができる。

【0055】基板としては金属板、樹脂成形体、樹脂シート、紙・有機繊維・無機繊維等の繊維基材を樹脂に含浸・硬化させた基板、繊維基材を樹脂に含浸硬化させた基板上の片面又は両面に導体パターンを設けた配線板、複数の配線板をアブリゲ等を経て積層した多層配線板、ビルドアップ工法で多層化された多層配線板などが挙げられる。配線板や多層配線板を基板として用いることで、低熱膨張率などの特殊な特性を有するシリコン重合体含有樹脂を基板の必要箇所に備えた配線板とすることができる。特に、基板としてガラス基材エポキシ樹脂基板や紙基材フェノール樹脂基板などの汎用基板を用いることで、必要箇所に優れた特性を有する部材を備えた安価な基板とすることができる。

【0056】前記樹脂組成物からなる樹脂シートを基板

表面に部分的に貼り付けて熱圧着し、本発明の基板を作製することができる。ここで、樹脂シートは樹脂ワニスの濃度を調整し、離型性のキャリアフィルムなどに塗布して乾燥炉内で80~200℃の範囲で乾燥させることにより作製することができる。貼り付ける方法としては必要な大きさに切断した樹脂シートを直接積層し、熱圧着等によって直接貼り付ける方法や、切断したシートを接着剤を介して貼り付ける方法によることができ、相手材となる基板の種類によっていずれかの方法を選ぶことができる。直接貼り付けた場合にも必要とされる接着性が得られる場合には、製造コスト等の観点から、直接貼り付ける方法によることが好ましい。また、熱圧着は温度80~200℃、圧力0.1~15MPa、時間0.1~120分間の条件で行うことが好ましい。

【0057】以上のような樹脂ワニスや樹脂シートを用いて作製した基板の、シリコン重合体含有樹脂上に電子部品との接続に用いる端子等の導体パターンを設けてもよい。導体パターンは、シリコン重合体含有樹脂上に金属箔を積層・一体化し、不要な金属をエッチング除去して導体パターンを形成する方法や、メッキなどで樹脂上の必要な箇所にのみ導体パターンを形成する方法によって設けることができる。

【0058】金属箔付き樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付けて、回路加工を施す方法や、配線付き樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付ける方法によって、端子等の導体パターンが設けられたシリコン重合体含有樹脂を基板表面に部分的に有する基板とすることもできる。

【0059】ここで、金属箔付き樹脂シートは前記樹脂シートを金属箔に積層して作製することができる。また、樹脂組成物を溶剤に溶解ないし分散させて濃度を調整し、金属箔に塗布して乾燥炉内で80~200℃の範囲で乾燥させることにより、金属箔付き樹脂シートとすることもできる。また、金属箔付き樹脂シートから金属の不要部分をエッチング除去することで、配線付き樹脂シートとすることができる。

【0060】前記金属箔付き樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付けて熱圧着し、金属箔付き樹脂シート由来する金属の不要部分をエッチング除去して、シリコン重合体含有樹脂の表面にも回路パターンを有する基板を作製することができる。熱圧着は温度80~200℃、圧力0.1~15MPa、時間0.1~120分間の条件で行うことが好ましい。また、前記配線付き樹脂シートを同様の方法で基板表面に部分的に熱圧着することによって、シリコン重合体含有樹脂に導体パターンが埋め込まれたシリコン重合体含有樹脂を有する基板とすることができる。

【0061】以上のようにして得られた基板のシリコン重合体含有樹脂上に半導体チップ等の電子部品をフリップチップ方式などの面実装方式で搭載し、プリント回

路板とすることができる。

【0062】

【実施例】（参考例）攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、テトラメトキシシラン（東京化成工業株式会社製）を20g、ジメトキシジメチルシラン（東京化成工業株式会社製）を60g、ジメトキシメチルシラン（東京化成工業株式会社製）を67g、合成溶剤としてメタノール（東京化成工業株式会社製）を37g配合した溶液に、合成触媒としてマレイン酸を1.5g、蒸留水を50g配合して80℃で2時間攪拌した後、アリルグリシジルエーテル（東京化成工業株式会社製）を72gと塩化白金酸塩（2重量%イソプロピルアルコール溶液）を0.2g添加し、更に4時間攪拌してエポキシ変性のシリコン重合体を合成した。得られたシリコン重合体のシロキサン単位の重合度は65であった（GPCによって標準ポリスチレンの検量線を利用して測定した数平均分子量から換算、以下同じ）。

【0063】（実施例1）攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、前記参考例と同様の方法で合成したシリコン重合体の固形分100重量部に対してシリカ粉末（製品名：SO-25R、平均粒径：0.5 μ m、株式会社アドマテックス製）450重量部と希釈溶剤としてメタノールを202重量部配合し、80℃で1時間攪拌した後、室温まで冷却し、シリコン重合体の固形分100重量部に対してテトラプロモビスフェノールAを78重量部と2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部を配合し、室温で1時間攪拌して樹脂ワニスを調製した。この樹脂ワニスの硬化物の熱膨張係数は $22 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、伸びは3.1%であった。

【0064】なお、本発明において、樹脂硬化物の熱膨張係数及び伸びの測定には、厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムをキャリアフィルムとして、接着剤ワニスを加熱乾燥後の厚さが50 μ mとなるようにナイフコートにより塗工し、170℃・2時間の条件で加熱・硬化させ、キャリアフィルムを取り外して、樹脂シートを作製し、これを試料として用いた。熱膨張率は、熱機械分析（TMA：MAC SCIENCE社製TMA）により引張モードで測定した。伸びは、幅10mm×長さ80mm、厚み50 μ mのフィルムを試料として用いて、引張試験機（島津製作所オートグラフAG-100C）により、測定条件をチャック間距離：60mm、引張速度：5mm/minとして、引張試験で測定した。

【0065】前記樹脂ワニスを、厚さ18 μ mの片面粗

化銅はくの粗化面側に、加熱乾燥後の樹脂シートの厚さが50 μ mとなるようにナイフコートにより塗工し、温度130℃で10分間加熱乾燥し、銅箔付樹脂シートを作製した。次に、銅箔付樹脂シートを半導体チップの搭載面と同サイズに切断して、紙基材フェノール樹脂片面銅張積層板（全体の厚さ0.8mm、銅層の厚さ18 μ m、MCL-437F：日立化成工業株式会社製商品名）の銅箔の不要部分をエッチングにより取り除いた配線板上に積層・一体化し、シリコン重合体含有樹脂上の銅箔付樹脂シートに由来する銅層に回路加工を施すことによって接続端子（導体パターン）を作成して、基板（図1）とした。こうして作製された基板のシリコン重合体含有樹脂に半田バンプ付半導体チップを設置した後、288℃、30秒間、半田リフローすることにより半導体チップのバンプと樹脂シート上の接続端子を接続し、プリント回路板（図2）とした。

【0066】（実施例2）シリコン重合体の固形分100重量部に対して、シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5 μ m、株式会社アドマテックス製）の配合量を900重量部、メタノールの配合量を250重量部に変えた以外は実施例1と同様にして樹脂ワニスを調製した。この樹脂ワニスの硬化物の熱膨張係数は $15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、伸びは2.2%であった。この樹脂ワニスをを用いて、実施例1と同様にしてプリント回路板を作製した。

【0067】（実施例3）シリコン重合体の固形分100重量部に対して、シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5 μ m、株式会社アドマテックス製）の配合量を1300重量部、メタノールの配合量を490重量部に変えた以外は実施例1と同様にして樹脂ワニスを調製した。この樹脂ワニスの硬化物の熱膨張係数は $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、伸びは1.2%であった。この樹脂ワニスをを用いて、実施例1と同様にしてプリント回路板を作製した。

【0068】（比較例）厚さ0.8mmの紙基材フェノール樹脂片面銅張積層板に接続端子を作成し、その上に半田バンプ付半導体チップを設置した後、288℃、30秒間、熱による半田リフローすることにより半導体チップのバンプと樹脂シート上の接続端子を接続した。

【0069】（接続信頼性の検査法）接続状態（リフロークラックの有無）の検査結果を表1に示す。リフロークラックの無かったものを○とし、クラックが見られたものを×とした。

【0070】

【表1】

表1. 接 続 信 頼 性

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
接続状態	○	○	○	×

【0071】表1に示すように、半導体チップを搭載する部分に本発明の樹脂シートを使用することで、紙基材フェノール樹脂銅張積層板のような、安価な基板を用いても、実装部位にシリコン重合体含有樹脂を設けることによって半導体チップを搭載することが可能となる。

【0072】

【発明の効果】本発明では、基板上の基板表面の部品を実装する位置等の特定部位に、目的に応じた熱膨張率、伸び等の特性を有する樹脂を配設することによって、特定部位に優れた応力緩和性などを付与した基板を提供することができる。

【0073】これによって、マザーボード用基板等の安価な基板上に半導体チップなどの電子部品を搭載することが可能であり、かつ接続信頼性に優れたシリコン重合体含有樹脂を備えた基板を提供することが可能となる。

る。このシリコン重合体含有樹脂を備えた基板は電機製品のさらなる小型化に伴う電子部品搭載密度の高度化要求に対応するものである。

【図面の簡単な説明】

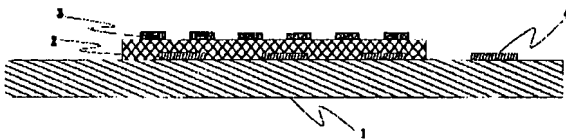
【図1】本発明の、基板の一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の、プリント回路板の一実施例を示す断面図である。

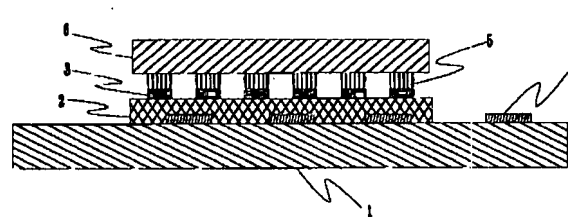
【符号の説明】

1. 紙基材フェノール樹脂基板
2. シリコン重合体含有樹脂
3. 接続端子（導体パターン）
4. 回路導体
5. ハンダ
6. 半導体チップ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 哲也
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 5E336 AA04 BB03 BB16 BC32 CC34
CC58 EE03 GG01
5E346 AA12 CC03 CC08 CC09 CC32
DD02 DD03 DD12 DD32 HH16

IDS REFERENCES



FOR

55

〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1073274A



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 93103076.5

〔51〕 Int.Cl.⁵
D01F 6/92

〔43〕 公开日 1993年11月10日

〔22〕申请日 93.3.18

〔30〕优先权

〔32〕92.3.20 〔33〕DE 〔31〕P4208916.6

〔71〕申请人 阿克佐公司

地址 荷兰阿纳姆

〔72〕发明人 D·西劳

B·伯林格

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 孙 爱

D01F 1/10

说明书页数: 11 附图页数:

〔54〕发明名称 聚酯纤维及其制造方法

〔57〕摘要

主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的用作纤维聚合物的纤维,该纤维含有占纤维聚合物0.1—5% (重量)的聚甲基丙烯酸烷基酯,该聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度达50—90%,主要呈包合状态。主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的熔融纺丝纤维的制造方法,该方法包括使纤维聚合物熔融,并接着进行熔融纺丝。

<26>

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1. 一种主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的用作纤维聚合物的纤维,其特征在于,它含有占纤维聚合物 0.1—5%(重量)的聚甲基丙烯酸烷基酯,该聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度达 50—90%,主要呈包合状态。

2. 权利要求 1 的纤维,其特征在于,它含有占纤维聚合物 0.1—5%(重量)的聚甲基丙烯酸甲酯,该聚甲基丙烯酸甲酯的酰亚胺化度达 50—90%。

3. 一种主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的熔融纺丝纤维的制造方法,该方法包括使纤维聚合物熔融,并接着进行熔融纺丝,其特征在于,该纤维中混入占纤维聚合物 0.1—5%(重量)的一种聚合物添加物,该添加物仅部分溶于该纤维,且主要由酰亚胺化的聚甲基丙烯酸烷基酯组成,其酰亚胺化度达 50—90%,酰亚胺化方法是通过使聚甲基丙烯酸烷基酯(其酯基含有带 1—6 个碳原子的醇)与一种伯胺(带 1—3 个碳原子)反应,其酸和/或酸酐含量小于 0.25 毫当量/克,且在该纤维熔融纺丝前或许还混入其它添加剂。

4. 权利要求 3 的方法,其特征在于,添加到该纤维聚合物中的酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯的量占纤维聚合物 0.3—1.0%(重

量)。

5. 权利要求 3 或 4 的方法,其特征在於,是使纯的甲基丙烯酸类均聚物,尤其是纯的聚甲基丙烯酸甲酯与甲胺进行酰亚胺化,制成酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯,再将它混入纤维聚合物。

6. 权利要求 3—5 一项或多项的方法,其特征在於,将分子量为 50000—300000 的酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯添加到纤维聚合物中。

7. 权利要求 3—6 一项或多项的方法,其特征在於,该纤维聚合物是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

8. 权利要求 3—7 一项或多项的方法,其特征在於,向挤出机上游的聚对苯二甲酸乙二醇酯的粒料流进给酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯粒料。

9. 权利要求 3—7 一项或多项的方法,其特征在於,把酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯熔体进给到挤出机或进给到挤出机和喷丝板之间的熔体管道中,聚对苯二甲酸乙二醇酯熔体由该喷丝板流出,如果需要,该两种熔体可以混合。

10. 权利要求 3—9 一项或多项的方法,其特征在於,该聚合物作为熔体通过常规喷丝板挤出,其后将由熔体固化的长丝以 500—10000 米/分的速度卷取。

11. 权利要求 3—9 一项或多项的方法,其特征在於,将长丝以 8000 米/分以下的速度卷取,这部分取向的纱线。

说明书

聚酯纤维及其制造方法

本发明涉及一种含有少量其它添加剂的聚酯纤维及一种它的制造方法。按照本发明的聚酯纤维指的是无限长丝和有限纤维,例如短纤维。

在先有技术中已知聚酯和少量另一种聚合物在 1500—8000 米/分的高速下纺丝形成聚酯纱线。指定的这种混合聚合物见 EP0047464。除一系列丙烯酸类聚合物之外还特别推荐聚甲基丙烯酸甲酯作为聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚合物附加剂。但当使用时,据报道至少在纺丝速率 7500 米/分下纱线就会断裂(参看该专利说明书实施例 3)。

本发明的目的是提供另一种主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯和其它添加剂制成的纤维。提供一种该纤维的制造方法也是本发明的目的。

本发明的目的是通过一种主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯作纤维聚合物组成的纤维来完成的。该纤维的特征在于它含有占纤维聚合物 0.5—5%(重量)的被 50—90%酰亚胺化的聚甲基丙烯酸烷基酯(主要呈包合状态)。这类纤维最终拉伸态的起始模量意想不到地

高于添加丙烯酸类聚合物的情况,包括聚甲基丙烯酸甲酯情况下那种纤维的起始模量。在一切情况下当纱线呈现应用要求的低致断伸长时就达到纱线的最终拉伸态。这种致断伸长对纺织纱线通常是35%左右,对工业纱线的致断伸度最好是小于15%。

按照本发明的纤维,其特征最好在于它含有占纤维聚合物0.1—5%(重量)的被50—90%酰亚胺化的聚甲基丙烯酸甲酯。当酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸甲酯部分占0.3—1%(重量)时,纤维具有特别合适的性能。该纤维聚合物最好是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

本发明的目的通过供主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的熔融纺丝纤维的制造方法也能完成。该法是使纤维聚合物熔融,接着熔融纺丝,其特征在于该纤维中混入0.1—5%(重量)的一种聚合物添加物。(以纤维聚合物为基准),该聚合物仅部分溶于该纤维,且主要由酰亚胺化的聚甲基丙烯酸烷基酯组成。通过使聚甲基丙烯酸烷基酯(其酯基含有带1—6个碳原子的醇)与一种伯胺(带1—3个碳原子)反应使该聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度达50—90%,而其酸和/或酸酐含量小于0.25毫当量/克,且在该纤维熔融纺丝前或许还混入其它添加剂。

现已意想不到地发现,聚酯和少量严格按照成分限制的另一种聚合物的混合物可在提到的和更高的高纺丝速率下纺丝,没有常规的纱线断裂值问题。即使纺丝速率高达例如8000米/分,按照本发

明的熔融纺丝法也使聚酯纺丝具有很低的常规纱线断裂值。

合适的纤维聚合物都是高熔点成纤聚酯,尤其是主要由对苯二甲酸乙二醇酯单元(至少达到80%)组成的聚酯。这类(共)聚酯剩余的二元羧酸和二元醇组分可以是通用于制造拉伸聚酯态的共组分,诸如间苯二甲酸,*P,P'*-联苯二羧酸,各种可能的萘二甲酸,六氢对苯二甲酸,己二酸,癸二酸和乙二醇,诸如1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇和1,10-癸二醇等。一种高度优选的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

优选的聚酯的粘度应尽可能高,至少其溶液粘度大于1.5(1%浓度间甲酚溶液,20℃)。所需的高粘度值可用已知方法达到,诸如在熔融状态下的缩聚,用或不用缩聚促进剂的在熔体状态下的附加后缩聚,或者在固体状态下的后缩聚。

纤维主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的聚合物所适用的聚合物附加剂是那些仅部分溶于该纤维且主要由酰亚胺化的聚甲基丙烯酸烷基酯组成的指定聚合物。通过使聚甲基丙烯酸烷基酯(其酯基含有带1—6个碳原子的醇)与一种伯胺(带1—3个碳原子),优选与甲胺反应使该聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度达50—90%,而其酸和/或酸酐含量小于0.25毫当量/克。该聚合物添加剂的添加量可以是占纤维聚合物0.1—5%(重量),极高分子的聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的聚合物附加剂的添加量应较高,因为在若干情况下已能导致常规分子量情况下的纱线断裂。而通常已经足够

的酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯的添加量仅仅占纤维聚合物 0.3—1.0%(重量)。

该酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯可含有高达 10%(摩尔)其它单体单元,例如单取代或多取代的单体,诸如苯乙烯,丙烯腈和丁二烯。而优选的是酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯。其制法是使纯的甲基丙烯酸类均聚物,尤其是纯的聚甲基丙烯酸甲酯与甲胺进行酰亚胺化,使之具有上述酰亚胺化度和酸和/或酸酐含量。所用聚对苯二甲酸乙二醇酯的粘度越高,酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度应当越高。可是,该附加剂的分子量在很宽的范围内要求并不严格。通常优选的分子量范围是 50000—300000。特别优选的是由 Rohm and Haas 公司在市场供应的 Paraloid[®] EXL4241, Paraloid[®] EXL4240, Paraloid[®] EXL4261 和 Paraloid[®] EXL4260。意想不到的,这类物质当用作添加剂加到纤维聚合物中时就能增加纯纤维聚合物的致断伸长,特别因为当这类物质在用作纤维聚合物时,在熔融纺丝后显示很低的致断伸长,通常低于 10%。该聚合物添加剂既可以各个物质的形式也可以混合物的形式均匀添加到聚酯中,例如用挤出机。

酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯的制备是已知的(US4,246,374,GB2101139,EP0216505)。在 EP0216505 的 P. 65 表 X VIII 中还描述了由酰亚胺化聚甲基丙烯酸甲酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯按 90/10—10/90 的重量比组成的共混聚合物,由于已知的添加作用

本身导致各主要热塑性聚合物大量物性的一般改性。

但是,按照本发明采用酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯作为一种聚酯长丝纱线制造过程中的聚合物添加剂而且产品合格,而该纱线制法又是借助高速率纺丝和甚高速率纺丝,给料速率等于或高于500—10000米/分,这是迄今技术上未知的。该纱线制法能够在该添加剂的含量通常低于1%(重量)的情况下仍良好进行而且此法使聚酯长丝纱线最终拉伸态的起始模量达到意想不到的提高。这一事实不可能从先有技术中推断出来。

聚对苯二甲酸乙二醇酯需用的添加剂适合于在挤出机之前添加,在这场合,纤维聚合物和该添加剂都应以粒料的形式添加。当粒料熔融时挤出机应保证添加剂均匀分布在纤维聚合物中。在熔融管道和/或纺丝包的正前方可以设置其它静态和/或动态混合器。

但是,上述添加也可以这样的方式进行,即借助静态和/或动态混合器使纤维聚合物熔体与添加剂熔体混合。

实际上所有已知的纺丝方法都适合于制造本发明的纤维,但是应当避免在喷丝板正下方处明显推后的冷却区。在喷丝板后装一个短管使冷却用的空气避开喷丝板(该管子的长度为几厘米是最适宜的),这样有利于熔融纺丝过程。本发明的纤维能够以实际技术上可能的任何卷取速度,特别是以500—10000米/分的卷取速度制造。

本发明的一个优点是,采用本发明方法本身,就能以高达8000米/分的卷取速度制造出部分取向的纱线,也就是说,该纱线尚未拉

伸到特定应用所需的致断伸长。这类纱线因之最适合于进一步加工。例如,采用这种常规的方法可以不费力地制造纺织纱线。工业纱线最适合于制造轮胎帘线。

适用于熔融纺丝过程的方法特别是,诸如在 DE2925006 或非预先出版的德国专利申请 P4129521.8, P4201119.1 和 P4207095 中的方法。

根据下列实施例更详细地说明本发明。

为制造纺织纱线,所用的纤维聚合物是一种溶液粘度为 1.63 的聚对苯二甲酸乙二醇酯,所用的添加剂是 Paraloid[®] EXL4241。以各种卷取速度进行熔融纺丝过程。为在卷取速度 3500 米/分下制造长丝纱线,刚纺成的纱线经常规横向空气流冷却,绕过两个导丝轮或一个导丝轮和一个槽纹辊,然后卷取。在下一个工序,该纱线被拉伸。为在卷取速度 6000,7000 和 8000 米/分下制造长丝纱线,可采取诸如在非预先出版的德国专利申请 P4129521.8 中描述的装置。该纱线在 6000 和 7000 米/分下纺丝然后在下一工序拉伸。表 1 中列出主要操作参数,纺成的纱线的性能和拉伸纱线的性能。全部试验无可指责地通过。未拉伸的纱线表明,由于添加的结果,即使甚高速度下纺成的纱线都能够经受住纺织纤维传统的加工。拉伸的纱线的模量明显增加。

为制造工业纱线,所用的纤维聚合物是一种溶液粘度为 2.04 的聚对苯二甲酸乙二醇酯,所用的添加剂是 Paraloid[®] EXL4240

或者 Paraloid[®] EXL4260。纤维聚合物和添加剂的颗粒料以投配量进给到挤出机中。纺丝包的上游的动态混合器保证熔体的充分混合。该熔融纺丝法以 500, 2000 和 4000 米/分的卷取速度进行。

用横向空气流冷却刚纺好的纱线, 然后通过两个导丝轮再收卷。在下一工序中纱线被拉伸。

表 2 列出以 500 米/分纺成的纱线的主要工艺参数, 表 3 是以 2000 米/分纺成的, 表 4 是以 4000 米/分纺成的。全部试验无可指责地通过。拉伸纱线的性能表明, 这种纱线可用于制造轮胎帘线。

表 1

试验号	1	2	3	4	5	6	7	8
	聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)	PET+0.5% PET	PET	PET+0.68% PET	PET	PET+0.64% PET	PET	PET+0.7% PET
纺丝条件								
喷丝板孔直径								
孔数	250	250	200	200	200	200	250	250
速度	24	24	36	36	36	36	24	24
第一号丝枪								
槽纹棍	3609	3642	-	-	-	-	-	-
卷取	3748	3748	-	-	-	-	-	-
	3506	3506	6000	6000	7000	7000	8000	8000
未拉伸纱线								
线密度	144.2	145.0	89.2	98.1	76.1	89.8	76.0	76.3
线断伸长	113.2	184.5	47.5	65.3	36.8	52.5	26.8	36.0
强度	27.2	19.2	36.1	30.8	35.4	33.5	32.1	35.0
沸胀收缩	67.4	62.4	3.0	6.5	2.6	4.0	2.7	2.7
热空气收缩 (190℃)	-	-	3.9	6.1	3.3	4.7	3.4	3.5
双折射	0.0545	0.0299	0.1168	0.0900	0.1134	0.1066	0.1028	0.0895
拉伸	1: 1.53	1.86	1.15	1.32	1.07	1.21	-	-
拉伸纱线								
线密度	94.5	78.2	72.8	75.3	71.4	74.7	-	-
线断伸长	36.8	37.8	31.8	30.6	28.1	26.6	-	-
强度	42.4	39.0	39.4	37.5	35.7	39.4	-	-
模量 (1-2%)	585.7	613.8	735.2	735.4	684.6	732.2	-	-
模量 (2%)	-	-	-	-	120.0	139.9	-	-

表 2

试验号	9	10	11	12
添加剂	PET	PET+0.5% EXL 4240	PET+1.0% EXL 4240	PET+3.0% EXL 4240
纺丝条件				
喷嘴板孔直径	350	350	350	350
孔数	12	12	12	12
速度	510	510	510	510
第一导丝轮	510	510	510	510
槽纹辊	500	500	500	500
卷取				
未拉伸纱线				
线密度	d/tex	323.9	323.9	324.5
线密度伸长	%	386.2	444.1	463.5
线断裂伸长	cN/tex	11.0	10.6	10.1
强度	%	47.1	35.1	26.9
沸缩收缩		0.0039	0.0020	0.0020
双折射			0.0025	
拉伸	1:	5.05	5.00	5.10
拉伸纱线				
线密度	dtex	66.0	67.5	66.5
线密度伸长	%	8.5	12.4	13.0
线断裂伸长	cN/tex	68.7	57.8	54.8
强度	%	8.4	8.7	8.7
热空气收缩		1165.5	823.0	905.8
190℃				
E-模量 (1 2%)				835.4

表 3

试验号	13	14	15	16	17
添加剂	PET	PET+0.5% EXL 4240	PET+1.0% EXL 4240	PET+1.0% EXL 4260	PET+3.0% EXL 4240
纺丝条件					
喷丝板孔直径	350	350	350	350	350
孔数	12	12	12	12	12
速度					
第一号丝轮	2050	2048	2053	2042	2042
捻度	2205	2192	2209	2199	2209
捻距	2010	2006	2008	2006	2008
大拉伸纱线					
线密度	163.4	173.5	172.0	176.0	167.4
伸长率	190.4	237.6	214.7	244.3	244.0
强度	19.0	16.5	17.8	14.9	15.1
断裂伸长率	66.4	52.7	64.5	58.6	58.4
断裂收缩率	0.0223	0.0152	0.0174	0.0123	0.0127
拉伸	1:	2.75	3.2	2.6	3.2
拉伸纱线					
线密度	60.0	60.5	57.0	58.0	56.0
伸长率	7.4	10.9	7.7	11.8	11.8
强度	67.4	60.7	74.4	58.3	58.6
热空气收缩					
190℃	6.6	6.1	5.7	6.4	6.2
E-模量 (1-2%)	1356.2	1180.6	1253.1	957.9	1116.1

表 4

试验号	18	19	20	21	22
添加剂	PET	PET+0.5% EXL 4240	PET+1.0% EXL 4240	PET+3.0% EXL 4240	PET+5.0% EXL 4240
纺丝条件					
喷嘴板孔直径	350	350	350	350	350
孔数	12	12	12	12	12
速度	4072	4088	4105	4105	4070
第一导丝轮	4360	4401	4401	4401	4401
精梳机	3989	4000	4000	4000	4000
卷取					
未拉伸纱线					
线密度	110.4	115.8	111.0	111.03	112.6
线密度伸长	94.7	103.9	107.0	148.5	204.0
线密度伸长	30.1	27.3	25.2	20.6	16.8
线密度伸长	4.4	7.3	8.2	26.0	37.0
线密度伸长	0.0797	0.0654	0.0602	0.0335	0.0180
以折射					
拉伸	1.75	1.85	1.80	2.20	2.80
拉伸纱线					
线密度	65.0	59.0	64.0	53.0	43.0
线密度伸长	10.2	8.4	11.8	11.1	10.7
线密度伸长	60.2	64.2	50.7	55.1	57.5
热空气收缩					
190℃	5.1	5.1	5.0	5.2	5.5
E-模量 (1-2%)	1098.9	1210.7	868.1	1109.9	1082.3